

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio experimental de la estática-química : disociaciones

Catalano, Miguel H.

1912

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Catalano, Miguel H.. (1912). Contribución al estudio experimental de la estática-química : disociaciones. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0080_Catalano.pdf

Cita tipo Chicago:

Catalano, Miguel H.. "Contribución al estudio experimental de la estática-química : disociaciones". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1912. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0080_Catalano.pdf

CONTRIBUCIÓN EXPERIMENTAL AL ESTUDIO
DE LA ESTÁTICO-QUÍMICA

DISOCIACIONES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO EXPERIMENTAL
DE LA ESTÁTICO-QUÍMICA

DISOCIACIONES

TESIS

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUÍMICA

POR

MIGUEL CATALANO

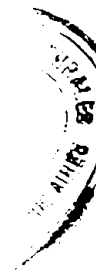


BUENOS AIRES

Coll y Grau, Florida 753 y San Martín 748

BON MARCHÉ N. 9

1912



La Facultad no se hace solidaria de las opiniones manifestadas en las tesis.

PADRINO DE TESIS
DOCTOR FEDERICO W. GÁNDARA

AL DR. I. AZTIRIA
» » H. DAMIANOVICH
» » E. HERRERO DUCLOUX
» C. M. HICKEN
» E. L. HOLMBERG
ING. J. A. MEDINA
DR. J. T. RAFFO
» » G. F. SCHAEFFER

Á TODOS MIS PROFESORES

Á MIS JEFES DE TRABAJOS PRÁCTICOS

Á MIS COMPAÑEROS

AL DOCTOR

FEDERICO W. GÁNDARA

1910
1910
1910

AL SEÑOR

CARLOS ESCRIBANO

Y FAMILIA

A MIS AMIGOS:

BERGARA, CLARA, COSSIO, DIEGO, FRANCESCHI,
ROSSO, STERNI, TORRE

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

SEÑORES CONSEJEROS:

SEÑORES PROFESORES:

Este modesto trabajo lo dedico á vosotros; es el resultado y la retribución de vuestras lecciones.

Siempre he creído que estos trabajos finales, no respondían exclusivamente á una exigencia de originalidad, de importancia, ni de consagración en los estudios que hacemos de nuestra ciencia, la *química*; que el objeto de ello era hacer, que el ex alumno, mostrara y manifestara sus *tendencias* y la *manera de encarar* los problemas ya de índole teórica ó experimental. Estas han sido las condiciones que he querido llenar sinceramente.

La originalidad de nuestros trabajos no se consigue por el estudio, éste da el método y la posibilidad de correlación; la originalidad es una condición propia del sujeto. Por eso he creído siempre, que nuestro examen de tesis fuera, por sobre todo, la presentación de un trabajo donde, en la parte teórica y experimental, se reflejara el espíritu de su autor.

Mi agradecimiento siempre será escaso, para retribuir la *ayuda*, que en todo sentido me ha prestado el doctor Federico W. Gándara.

Agradezco las atenciones que me dispensaron los profesores: el doctor E. Herrero Ducloux y por la parte activa que tomó en este trabajo, el doctor H. Damianovich.

— — —

PRIMERA PARTE

INTRODUCCION

Con la primera parte de este trabajo, no pretendo hacer un tratado completo de la *Mecánico-química*, ni de algunas de sus partes. Responde, dentro de los límites que me he trazado, al deseo de presentar un trabajo en el cual pueda verse reflejada, la manera de encarar ciertos problemas; es en ésto que he creído consistía mi examen de tesis. Por eso muchas de sus partes son incompletas y otras no tienen unidad en el conjunto.

El trabajo personal que hay en esta parte, es la de insistir en las definiciones, porque creo dan el resumen de la comprensión de un estudio. Tiene muchas desventajas el poderlo efectuar con maestría y más aún, cuando el que lo hace no tiene la experiencia que dan los años en el estudio continuado; lo presento como un bosquejo. Se podría creer en el resurgimiento de ciertos métodos y escuelas ya desaparecidas; nada importaría si en ello se reconociera importancia. La definición es posible y necesaria; constituye un núcleo de comprensión que irradia á sus partes, dando unión y correlación al estudio de las cosas que abarca.

Creo que de las cosas que conocemos, podemos darnos una explicación. Pueden pasársenos hechos, que no estén incluidos de esa manera en la definición; lo que indicaría únicamente que estaría mal hecha; otras veces pueden excluirse por que no se posean en el momento en que se ha hecho dicha definición, entonces es necesaria la modificación ó el agregado correspondiente; porque las definiciones no son estables ni eternas.

En la segunda parte, presento dos aparatos que creo podrán ser útiles en el campo de la experimentación al estudio de los equilibrios químicos (disociaciones heterogéneas). También se encontrarán las experiencias efectuadas con el cloruro de plata amoniacal, verificadas para comprobar la utilidad de los mencionados aparatos.

— — —

Generalidades

MECÁNICO - QUÍMICA

1.—La química, como cualquier otra ciencia, pasó por todos los períodos que su desarrollo exigía; en un principio puramente descriptiva, lo que motivó un amplio progreso en la química analítica y en la preparación de nuevos cuerpos; pero luego, podríamos decir casi recientemente, se inaugura un período cuyos alcances apenas se sospechan, con tendencias á un racionalismo, en que el concurso de las matemáticas y de la mecánica parecen crear una nueva ciencia, la *Químico-matemática*.

Los conceptos de equilibrio, velocidad, gravitación, que encontramos en la mecánica, han pasado á los dominios de la química con la transformación debida, dándose así principio á otra ciencia, la *Mecánico-química*.

2.—*Definición de la mecánico-química*.—A toda esa parte que trata, desde el punto de vista químico, del movimiento de las moléculas, se puede, por analogía con la ciencia de las masas físicas, dar el nombre de mecánico-química.

La física y la química, parecen ser abstracciones, puntos de vista de un estudio, quizás muy complejo, de las cosas de la naturaleza; que empieza hoy á abarcarlo en su conjunto y sus correlaciones, la *físico-química*. En un cierto aspecto, es que podríamos considerar á la química, como la ciencia de los átomos (considerando á la física, como la ciencia de las moléculas); podríamos entonces definir á la *mecánico-química* como *la ciencia de los movimientos atómicos*.

3.—*División de la mecánico-química*.—Se divide en *cinético química* y *estático-química*.

La *cinético-química* ó *dinámico-química*, estudia las acciones que tienen entre sí los cuerpos, sus transformaciones químicas, la afinidad y las velocidades de reacción.

La *estático-química*, estudia los cuerpos aisladamente, la constitución de la materia, de los átomos, de las moléculas, de su estructura y configuración y los equilibrios químicos.

Podríamos agregar que:

La *cinético-química*, es el estudio de las reacciones, relacionadas con el tiempo; y

La *estático-química*, el estudio del estado final de las reacciones, es decir, de los sistemas en equilibrio. Se entiende que el tiempo no es tomado aquí como variable; y

Sintetizando podríamos decir que:

La *dinámico-química*, estudia la marcha de las reacciones indicando sus leyes; y

La *estático-química*, los estados finales de las reacciones.

4.—Como se habrá podido notar, he suprimido en la definición que hace Van t'Hoff de la *dinámico-química*, el estudio de los equilibrios químicos, por cuanto ello responde á un simple concepto en la apreciación de la causa del equilibrio (el concepto *dinámico*).

El estudio de los equilibrios, pertenece indudablemente á la *estática*; es independiente de toda apreciación que pueda darse, cualquiera sea la manera de considerarlo. De manera que al incluir dicho estudio en la *estático-química*, no hago por ello ninguna afirmación de la naturaleza íntima de dicho estado; ni sobre el grado de verdad que tienen cada uno de los conceptos (el concepto *estático* y el concepto *cinético* del equilibrio), en la apreciación de las causas del equilibrio; creo hasta en la imposibilidad de una tal verificación.

(Ver el capítulo de los equilibrios).

Constituyentes de acción

5.— Se llaman *constituyentes de acción*, ó factores, ó variables, ó parámetros, los cuerpos y agentes que intervienen en la reacción de un sistema.

La posibilidad experimental de determinar cualitativamente el número de factores que intervienen en un sistema dado, dependerá siempre de la magnitud que puedan tener dichos factores; cuando sean registrables ó medibles, es cuando intervienen en nuestras relaciones matemáticas.

6.— Los constituyentes pueden ser: de orden físico, químico y físico-químico.

Los *factores de orden físico* son: la temperatura, la presión, el estado eléctrico, magnético, luminoso, etc.

Los *de orden químico* son: los diversos cuerpos ya elementos ó combinaciones más ó menos complejas que intervienen en la reacción de un sistema.

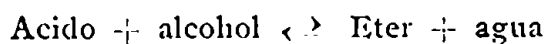
Los *de orden físico-químico* son: las masas ó concentraciones de cada uno de los constituyentes químicos, puesto que como veremos más adelante, los diversos cuerpos, no sólo intervienen por su calidad, sino también por su cantidad, en las reacciones que motivan los cuerpos en presencia.

7.— Entre los constituyentes químicos, he dicho que tenemos los diferentes cuerpos ó sustancias que intervienen en una reacción; á dichos cuerpos se los clasifica en: *dependientes é independientes*.

Se llaman *factores químicos dependientes*, á aquellos que se originan de una reacción.

Se llaman *factores químicos independientes*, á aquellos que motivan una reacción.

8.— Indicar cuáles son los factores dependientes é independientes, es tarea fácil en las reacciones completas. Se complica en las limitadas ó reversibles; en éstas la reacción, puede ser considerada, tanto que empieza en un sentido, como en el opuesto. Pero si no podemos indicar las diversas calidades de cuerpos (factores químicos) especificándolos (por ejemplo, en la reacción:



que tanto podríamos considerar, al ácido y al alcohol como factores químicos independientes, como al éter y al agua), podemos al menos indicar en este caso especial, en casos semejantes y en aquellas reacciones en las cuales figuran en un miembro el mismo número de cuerpos que en el otro, el *número de factores químicos independientes*, el cual es necesario (ver la relación de la regla de las fases).

La tarea de determinar el número de factores químicos independientes, se complica más, cuando en el caso que estudiamos, figura en un miembro un número de cuerpos distinto del otro. El método para resolver estos casos, es tomar la relación de la regla de las fases (esperimentalmente comprobada) y aplicarla al caso en estudio, tomando como factores químicos independientes, primero los de un miembro, luego los del otro; razonar las conclusiones por una especie de razonamiento (esperimental) por reducción al absurdo.

Hay casos que aunque son de esta última categoría, la determinación se impone hasta por sí sola y es por ejemplo: cuando en uno de los miembros figura un solo cuerpo, así en

Hidrógeno + iodo \rightleftharpoons Acido iodhídrico

en la cual los constituyentes químicos independientes son: el hidrógeno y el iodo. De estos sistemas, en los cuales no hay ninguna duda en la determinación de esos factores podemos citar: las disociaciones de los cuerpos, de las moléculas, los alotropismos, las polimerizaciones, los cambios de estado físico de un cuerpo, etcétera.

De lo expuesto podemos deducir que no hay un criterio general (por el simple conocimiento cualitativo de una reacción reversible), para poder determinar, cuáles son *cualitativamente* los factores químicos independientes; y que para la determinación del *número* de ellos, puede en unos casos determinarse directamente (son los que pueden establecer la relación de la regla de las fases) y en los otros, aplicándoles dicha relación.

Reacciones

9.—*Reacción en general.*— Se dice que se produce una reacción, cuando los cuerpos, las fuerzas, etc., que intervienen, se modifican y el sistema presenta una resultante nueva.

Reacción química.—Se llama, la modificación de orden constitutivo, que sufre un cuerpo ó varios actuando entre sí, dando origen á otro ú otros. Cuando emplemos la palabra *reacción*, nos referimos á las *químicas*.

Todo cuerpo se dice que pertenece á un sistema ó que entra en una reacción, cuando una parte ó toda de dicho cuerpo se ha transformado.

10.—Por su *intensidad* ó mejor por la *cantidad* ó *masa* de los cuerpos transformados, las reacciones pueden ser:

- 1—completas
- 2—incompletas ó limitadas

Reacción completa.—Se llama, cuando uno por lo menos de los cuerpos que constituyen una reacción, se ha transformado totalmente.

Se llama *reacción limitada*, cuando ninguno de los cuerpos que constituyen una reacción, se ha transformado totalmente, aún mismo cuando estuvieran en la relación molecular de reacción.

Se comprende que en estas dos últimas definiciones, he considerado que las cantidades ponderales de los cuerpos en reacción, no estaban en la relación teórica de sus pesos moleculares, sino en cualquier proporción.

Cuando todas las sustancias que han entrado en una reacción se han transformado totalmente, podríamos llamar á ésa, *reacción total*.

11.—Por el *número de cuerpos*, las reacciones pueden ser:

- 1—de un solo cuerpo
- 2—de varios cuerpos

Las reacciones de un *solo cuerpo* pueden ser de:

- 1—disociación
- 2—polimerización
- 3—alotrópicas

La *disociación*, es una reacción en la cual un cuerpo puede originar varios, ó varios pueden originar un solo (ver reac. reversibles).

La *polimerización*, es una reacción en la cual las moléculas de un cuerpo uniéndose entre sí originan otro ó varios.

El *alotropismo*, es una reacción en la cual la molécula de un cuerpo simple origina otro ó varios.

Las reacciones de *disociación* pueden ser:

- 1—moleculares (inter)
- 2—de disoc. propiamente dichas

Las disociaciones *inter-moleculares*, (se empiezan á estudiar) producen átomos.

Las *disociaciones propiamente dichas*, dan por descomposición de la molécula, otros cuerpos.

12.—Las reacciones por la *dirección ó sentido* que ellas tienen pueden ser:

- 1—reversibles
- 2—irreversibles

Reacciones reversibles ó ambiguas.—Se llaman á aquellas que, dado un sistema inicial (A) se pasa á otro (B), el cual puede originar (A). Las disociaciones son reacciones reversibles.

Reacciones irreversibles ó de una sola dirección.—Se llaman á aquellas que dado el sistema primitivo ó inicial (A) se pasa á otro final (B), el cual no puede originar (A).

Se ha observado que en las reacciones irreversibles, las reacciones son siempre completas y en las reversibles, al contrario, son limitadas. Por consiguiente, podemos indistintamente usar los nombres de reacciones completas ó irreversibles y lo mismo reacciones limitadas ó reversibles.

13.—Se podrían resumir, todas estas clasificaciones parciales, en un cuadro general, el cual abarcaría todas las reacciones estudiadas. No lo hago aquí, para no repetirlo luego en la clasificación de los sistemas, en el cual no hay más que reemplazar la palabra *sistema*, por la de *reacción*, para tener dicho cuadro.

Se podría igualmente pensar, en qué consiste la diferencia

que hay entre las reacciones y los sistemas. Diré, que en las reacciones no se hacen intervenir, más que los constituyentes químicos; en los sistemas, á todos los factores. De manera, que la *reacción química*, no es más que uno de los tantos aspectos, con que pueden estudiarse las relaciones de los cuerpos de la naturaleza. En los *sistemas*, se trata de hacer intervenir (en lo posible), á todos los factores en su conjunto y relación. La reacción química así considerada, limitando su complejidad, facilita su estudio.

Sistemas

14.—*Sistema ó medio*.—Se llama al cuerpo ó conjunto de factores químicos y físicos, etc., que intervienen en una reacción. Podríamos decir, que los sistemas pueden ser:

- 1—teóricos
- 2—prácticos (realizables para su estudio)

Teóricamente, como todos los cuerpos que constituyen el universo, están directa ó indirectamente ligados y relacionados, no tendríamos, según ese concepto, más que un único sistema posible; pero nuestras observaciones nos muestran ó indican lo contrario. Como las diversas magnitudes, sean ellas cuales fueran, para que sean registrables por nuestros medios y aparatos, deben tener las magnitudes de los factores que estudiamos están siempre comprendidos dentro de un mínimo á un máximo), según la que se trate un cierto grandor; se comprende que los sistemas así considerados (prácticos) son los que únicamente estudiamos.

En muchos casos, la imposibilidad de ser medidos (las magnitudes de los factores), depende por ejemplo: de la *distancia, del tiempo* y por eso, cuando llegan á ser estos últimos bastante grandes, muchos factores que intervendrían en un medio, quedan por esa razón eliminados de él. Quedan igualmente eliminadas (en el estudio de los sistemas), aquellas causas que modifican *uniformemente* el sistema. Es por ese motivo, que siempre tenemos un número finito de factores en un sistema, haciéndonos así su estudio posible. Podríamos definir un sistema práctico como: el conjunto de las magnitudes de los factores medibles que reaccionan entre sí.

15.—Los sistemas por su *calidad* pueden ser:

- 1.— homogéneos ó monofásicos
- 2.— heterogéneos ó polifásicos

Sistema homogéneo.—Es cuando el conjunto de factores que lo componen (químicos), conservan ó tienen un mismo estado fí

sico de agregación (sólido, líquido, gaseoso, etc.), una misma densidad no teniendo entre sí ninguna superficie de separación y no presentan distintas formas cristalinas. La definición citada es general; en algunos casos el sistema es considerado homogéneo, aún no cumpliéndose algunas de las condiciones expuestas. Las soluciones coloidales, examinadas al ultra-microscopio se puede ver su heterogeneidad y sin embargo, observadas á simple vista son completamente homogéneas; quizás, cuando progresen más nuestros medios de observación, podamos reconocer este error en muchos sistemas clasificados.

Sistema heterogéneo.— Es cuando el conjunto de factores químicos que lo componen, no tienen el mismo estado físico de agregación (sólido, líquido, gaseoso, etc.), se diferencian por su densidad ó tienen superficies de separación ó presentan distintas formas cristalinas. El sistema se dice entonces que presenta más de una fase; y

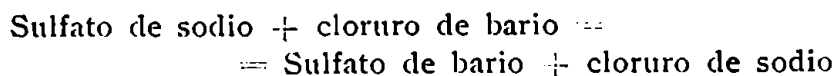
Podríamos definir la *fase* como un medio constituido por factores químicos, que física (sólido, líquido, gaseoso, etc.) y químicamente (su constitución) es homogéneo; es decir, como hemos definido el sistema homogéneo.

En esta última manera de clasificar los sistemas, nos hemos basado en su aspecto exterior. También hubiéramos podido clasificar así las reacciones. Lo mismo diré para las definiciones omitidas en los sistemas, que podrán encontrarse en las reacciones. Se habrá también podido notar, que en la última clasificación de los sistemas, ella no toma más que en cuenta á los factores químicos en sus variaciones externas.

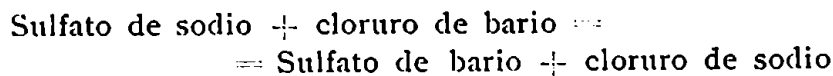
16.—Los sistemas por su *número*, pueden ser:

- 1—simples ó únicos
- 2—compuestos ó múltiples
- 3—á reacciones laterales

Sistemas simples.—Son aquellos que únicamente intervienen los cuerpos de una sola reacción. Ejemplo:



Sistemas compuestos.—Son aquellos que en un mismo medio se producen varias reacciones, las cuales no tienen entre sí ninguna acción. Ejemplo:



conjuntamente con

Cloruro de plata + amoniaco

Cloruro de plata amoniacal

Siempre que se hable genéricamente de un sistema se entenderá los sistemas simples. Lo mismo se hubiera podido hacer esta clasificación para las reacciones.

Sistemas á reacciones laterales.—Son aquellos sistemas, en los cuales el conjunto de reacciones que se producen, guardan entre sí una cierta relación. Ejemplo:

En la nitración del ácido benzóico y del bencene, que producen *isómeros* (orto, meta y para), la relación entre las varias sustancias que se producen es constante, en cualquier momento que interrumpamos la reacción.

17.—Pasemos ahora á sintetizar todo lo expuesto en un cuadro general, clasificando á todos los sistemas:

Clasificación de los sistemas

Sistemas	homogéneos (monofásicos)	gaseoso	(1)	de un cuerpo de varios	
		líquido	(2)	de un cuerpo de varios	
		sólido	(3)	de un cuerpo de varios	
	heterogéneos (polifásicos)	gas con	(4)	gas líquido	de un cuerpo de varios de un cuerpo de varios
		líquido con	(5)	sólido líquido	de un cuerpo de varios de un cuerpo de varios
		sólido con	(6)	sólido	de un cuerpo de varios
		sólido con líquido con gas	(7)	sólido con líquido con gas	de un cuerpo de varios

Seguiré subdividiendo este cuadro general, partiendo de los números (1), (2), (3), (4), (5), (6) y (7); de la manera siguiente:

(1) de un cuerpo		á reacción física	} (cambios en los estados de constitución alotropía)
		á reacción química	
		á reacción física y química	
		disociación	} (de moléculas de cuerpos)

El término *reacción química*, lo uso aquí en un caso particular, para indicar la acción producida entre distintas moléculas (pudiendo ser las de un mismo cuerpo).

En las disociaciones moleculares, hubiera podido incluir la disociación de los átomos, para pasar luego al estudio de la materia radiante. También se hubiera podido, en la clasificación de este cuadro subdividido aún más, tomando en cuenta al número de moléculas que intervienen en cada reacción general.

(1) de varios		simples	á reacción física	} (á reacción física á reacción química á reacción física y química)
			á reacción química	
			á reacción física y química	
		compuestos	á reacción física	} (á reacción física á reacción química á reacción física y química)
			á reacción química	
			á reacción física y química	
		laterales	á reacción física	} (á reacción física á reacción química á reacción física y química)
			á reacción química	
			á reacción física y química	

Los números (2) y (3) se clasifican de la misma manera que el (1).

Pasemos ahora á dividir los siguientes:

(4) gas con gas de un cuerpo (estados alotró- picos)		á reacción física	} ((difusión de un gas con otro por ejemplo)	
		á reacción química		} (reacción entre dos es- tados alotrópicos)
		á reacción física y química		

Esta clasificación se puede continuar para todas las demás subdivisiones del primer cuadro general; es decir, para (5), (6) y (7).

El cuadro clasificativo de los sistemas antes expuestos, metodiza, aunque un poco extenso, el estudio de todos los sistemas, pudiéndoselos así correlacionar y agrupar más racionalmente.

En esta clasificación de los sistemas, no se ha tenido en cuenta únicamente aquellos sistemas experimentados; se ha querido en él abarcar en lo posible, sistemas cuya índole es por ahora puramente teórica, pero que presentan aspectos de una posibilidad de poder ser estudiados, teniendo la ventaja (presentando casos teóricos), de sugerir nuevos sistemas para su estudio.

No he incluido en esta clasificación de los sistemas el concepto de reversibilidad, porque creo que en un futuro no lejano, todos los sistemas responderán á ese estado; todo depende de las condiciones á las cuales sometemos los sistemas en estudio.

— — —

Equilibrios

18.—*Equilibrios*.— Se dice que un sistema está en equilibrio, cuando la relación que liga á las variables ó parámetros ó factores de acción, permanece constante con relación al tiempo.

19.— Los cambios que podrían originarse, por la variación de los parámetros, en los sistemas pueden ser:

- 1 de orden físico
- 2 » » químico
- 3 — » » físico-químico

Físico.— Se llaman cuando la variación que se produce es: en el estado físico de agregación; de las formas cristalinas, del potencial eléctrico, etc.

Químico.— Se llaman, cuando la variación que motivan, es una reacción química.

Físico-químico.— Cuando conjuntamente se producen variaciones físicas y químicas.

20.—*Equilibrio químico*.— Se caracteriza, por la no variabilidad de los parámetros que originan reacciones.

21.— El estudio de las causas de los equilibrios, puede encasarse bajo dos puntos de vista:

- 1.—estático
- 2.—cinético ó dinámico

La noción de *equilibrio estático*, responde á una creencia de *de que existe el reposo en la naturaleza*.

La del *equilibrio cinético*, responde á la creencia de *que el movimiento es la única ley del universo*.

Con el concepto *estático* del equilibrio nos explicamos éstos como el resultado de la acción en un sistema, de dos órdenes de fuerzas, *iguales en magnitud* y de calidad ó sentido ó dirección *opuestas*; esto para darnos un ejemplo, lo observamos, cuando en un

lugar de un cuerpo, le son aplicadas dos fuerzas iguales y de sentido contrario.

El criterio de mira para la noción del *equilibrio cinético*, es ver dicho equilibrio como el resultado de dos transformaciones iguales en magnitud, en una unidad de tiempo, pero que la una anula cuantitativamente á la otra, es decir, que son transformaciones opuestas.

El equilibrio, es lo que observamos, es lo positivo; con esos dos criterios, lo que queremos es dar una explicación íntima de la causa del equilibrio; ¿cuál de los dos es el verídico?; creo que no se podría contestar á ello con certeza. En el campo de la filosofía, todavía se discute sobre estas dos nociones generales. Es por ese motivo que las he tratado como *creencias*; pertenecen á un orden de cosas ajenas por completo del dominio donde la ciencia trabaja é investiga aquello que le es posible.

Cuando sea necesario interpretar los equilibrios, lo haré con la noción cinética del equilibrio, salvo indicación especial.

22.—Los equilibrios producidos en las reacciones completas ó irreversibles, están siempre caracterizados por un mismo estado final, el cual no varía por los cambios de presión, de temperatura, etcétera; su estudio no ofrece ningún interés particular, por cuanto no concurre en ellos la representación matemática.

Los equilibrios producidos en las reacciones limitadas ó reversibles, dependen de la presión, de la temperatura, etc., y el estado final no es por consiguiente siempre el mismo; sus productos de reacción guardan entre sí cierta relación; dicha relación puede ser representada matemáticamente y es por ese motivo que son especialmente estudiados.

23.—He dicho en otra parte, que las distancias intervienen, lo mismo que el tiempo, para que la variación de los parámetros que se consideren, sean medibles, registrables. El campo de acción de las moléculas en una reacción determinada, es determinado, finito y posiblemente constante. Cuando por cualquier procedimiento ó caracteres de un cuerpo dado, dichas moléculas son eliminadas de su radio de acción, ellas no podrían así intervenir en la producción del equilibrio. Las distancias en las cuales la causa de la reacción (afinidad) hace producir ésta, son probablemente muy pequeñas. Posiblemente es por ese motivo, que los cuerpos para intervenir en un equilibrio dado, deben estar por esa razón en un mismo recipiente (por ejemplo, si son gaseosos), ó en una misma solución.

La causa que aleja la acción de ciertas moléculas sobre otras, es su insolubilidad del medio dado en que deben actuar. Podemos luego decir, que la producción de la heterogeneidad en un sistema, aleja la acción de ciertas moléculas sobre otras.

24.—Dada nuestra propia manera de ser, las bases de nuestra misma propia lógica, en considerar la producción de los fenómenos de la naturaleza, siempre debidos á una causa ó causas), efectuados con una cierta continuidad y en la cual la reciprocidad debe ser constante condición; es por ese motivo que hoy se consideran

á casi todas las reacciones como reversibles, aunque más no sea teóricamente, siempre que no se distancien las causas de acción de las moléculas, es decir, que deben efectuarse las reacciones en medios tales, en que se pueda observar la reversibilidad. No conociendo nuestros primeros experimentadores esas condiciones, es que dejaron de reconocer esa categoría de reacciones.

Observaciones generales

24.—En las ya expuestas generalidades, he seguido en algunas de las clasificaciones un criterio común, aunque ello mismo no esté muchas veces plenamente establecido por experimentaciones y consideraciones teóricas, que lo hagan en cierta forma aceptable; por ejemplo, en la clasificación de los sistemas se lee:

á	reacción	física
»	»	química
»	»	física y química

No quiero con ello de ninguna manera establecer que podemos considerar la existencia de estas tres reacciones tomadas aisladamente, pues no son más que abstracciones pues creo, como he dicho en otro lugar, que siempre estudiamos las cosas de la naturaleza encarándolas bajo un punto de vista; esto sería en el fondo la *física*, la *química* y aún mismo la *físico-química*. Establecer la realidad de existencia de esas tres reacciones, equivaldría á dar por sentado que hay fenómenos físicos, fenómenos químicos y otra clase de fenómenos especiales que se denominarían físico-químicos. Sería difícil admitir esto último, puesto que no podemos precisar con certeza experimental, qué modificación de orden químico produce una reacción física y viceversa y si en todos los casos se produce esa relación de reacciones.

La variación de orden constitutivo (como cualquier otra variación) podemos apreciarla, cuando ella tiene una cierta calidad y una determinada magnitud. Pero podríamos admitir, que los fenómenos son siempre físico-químicos y que el fenómeno físico y el fenómeno químico, no son más que aspectos de un fenómeno mucho más complejo.

Tampoco tienen (muchas definiciones dadas y las mismas clasificaciones) un carácter de completa estabilidad; mi propósito ha sido el de correlacionar lo mejor posible, las partes que he tratado y al definir las, he tratado también de dar lo que comúnmente de lo que definimos comprendemos y queriendo ser lo más claro posible evitando lo confuso, he tenido que extender demasiado algunas definiciones.

Indicar todos los conocimientos particulares á que se refiere este trabajo, hubiérame sido tarea imposible, por eso en las definiciones he tratado, sintetizando, de abarcar un conjunto de hechos.

Resumen histórico del desarrollo de la mecánica-química

25.—Para todas las disciplinas científicas pueden notarse períodos de desarrollo comunes; en sus comienzos son descriptivas, para pasar luego á un orden superior, como lo es el racional y filosófico.

No podría ser otro el desenvolvimiento de ellas en este estado actual, dadas nuestras propias exigencias lógicas, de fundamentar nuestros conocimientos en lo sencillo y concreto para remontarnos luego á lo general, complejo y abstracto. Nuestra manera de ser nos impone esa lógica para la correlación de los diversos estados que presenta un desarrollo.

26.—Toda la historia del desenvolvimiento de la *físico-química*, como de una de sus partes la *mecánico-química*, puede compendiarse en el estudio de las relaciones entre las propiedades físicas y químicas de los cuerpos; resultados de cuyos estudios se quiere dar un registro en la fórmula de constitución de los cuerpos (y en las de relación para con los otros, en las relaciones que determinan). Esto lo podríamos concretar en los trabajos de Brühl, que trata de relacionar las propiedades refringentes á la constitución; mientras que Menschutkin busca la manera de relacionar la fórmula de constitución con la aptitud á la eterificación. Todo se reduce en el fondo á tratar de dar la fórmula de constitución de los cuerpos con el mayor número de datos físico-químicos que podamos relacionar:

27.—Pasemos ahora á historiar la *mecánico-química*: que para proceder con orden, la dividiré en dos partes:

- 1—historia de la estático-química
- 2— » » cinético-química

He hecho la anterior subdivisión, pues de lo contrario no se hubiera podido ver claramente el desarrollo de cada una de ellas.

28.—*Historia de la estático-química*.—El estudio de la causa de las reacciones es lo que más llamó la atención de los investigadores. Al principio se admitió algo así como un libre albedrío

en cada cuerpo para sus propiedades de reacción; pero más tarde hizo intervenir también para estos fenómenos el principio de causalidad, inaugurándose con Bergmann (1735-1784) dicho período; él llegó á admitir que las reacciones químicas obedecían á una causa (distinta para cada cuerpo) que denominó *afinidad*, que se manifestaba distinta para las distintas reacciones, pero siempre constante para una determinada reacción y diferente para los diferentes cuerpos.

En las reacciones, según Bergmann, se producían aquellos cuerpos, en los cuales los elementos que lo constituían, tenían entre sí la mayor afinidad. Quizás que en el fondo no era más que admitir la distinta calidad de cuerpos con sus diversas propiedades que lo individualizarían, puesto que dicha afinidad dependía únicamente del cuerpo en cuestión. Más tarde el mismo Bergmann reconoció que la magnitud de la reacción variaba con la variación de la temperatura, lo cual le hizo establecer una *afinidad por vía seca* y una *afinidad por vía húmeda*.

Este fué el primer paso dado, en comprobar que fuerzas ajenas del cuerpo mismo podían modificar la intensidad de la afinidad, es decir, las reacciones. De esta manera intervenía en la causa de las reacciones la temperatura (aunque implícitamente).

Esto no fué más que un progreso dado por el mismo Bergmann, al admitir (implícitamente) que la causa de las reacciones no era únicamente debida á la naturaleza sola del cuerpo, sino también á otras causas que intervenían para modificar dicha afinidad.

Quien tiene verdaderamente el mérito en indicar qué causas externas modifican la afinidad es, Claudio Luis Berthollet (1748-1822), descubriendo dichos factores y probando su acción por experiencias interesantes, introdujo la noción de reacciones parciales, explicando así las reacciones limitadas. «Una afinidad pequeña puede ser aumentada, compensada por una masa grande, y una gran afinidad puede ser contrarrestada por una masa pequeña. Sucede que una reacción, que no marcha en determinadas condiciones, se produce en otras, aumentando la proporción de los cuerpos en reacción».

Los hechos químicos conocidos por Berthollet no eran los que poseía Bergmann y es de llamar la atención que los dos se apoyaban en la hipótesis de una gravitación entre los átomos. Las conclusiones de Berthollet estaban apoyadas por experiencias, pero también la intuición desempeñó su mayor parte.

Todas sus ideas eran exactas, pero necesitó una evolución de cerca un siglo para que sus ideas fueran confirmadas, á causa que llevado por el entusiasmo y generalizando quizás demasiado sus teorías, llegó hasta negar la existencia de las combinaciones definidas (con lo cual se entabló una discusión con Proust, que dió origen al establecimiento de la ley de las *proporciones constantes*, no pudiendo con sus propias experiencias llegar al establecimiento de la ley de las *proporciones múltiples*, por las inexactitudes experimentales, llegando á ella Dalton después de evitar aquellos

errores) en el preciso momento en que las experiencias no eran otras que su comprobación, pasando así su *Statique Chimique* casi olvidada en su valor. También influenció en el olvido de las ideas de Berthollet, el inmenso desarrollo de la química orgánica, que en el afán de nuevos descubrimientos y sus aplicaciones, llegó casi á absorber á todos los químicos. En este período se establecían las leyes fundamentales de la *química general*.

El estudio de la conservación de la energía llamó vivamente la atención y aunque tuvo origen en los dominios de la química, fué desarrollado y estudiado por los físicos (Mayer-Helmholtz).

G. H. Hess (1802-1856) descubría experimentalmente, que la cantidad de calor emitida de una reacción, dependía del estado inicial y final del sistema considerado, con lo cual se abría ancho campo al estudio de los calores de reacción que no podían calcularse directamente. Este principio se creyó podía resolver el problema de la afinidad, puesto que debían producirse aquellas reacciones que emitieran mayor cantidad de calor; pero el mismo Berthollet que lo había defendido con bastante perspicacia, lo abandonó más tarde, reconociendo su no generalidad. Si observamos atentamente el alcance de este principio, vemos que no es más que el resurgimiento de la teoría de la afinidad de Bergmann, olvidándose otra vez, después de Berthollet, la acción de las masas.

A medida que aumentaba la aplicación de los métodos físico-químicos, se iba reconociendo más claramente en los sistemas homogéneos, que el estado de equilibrio admitido ya por Berthollet de un sistema cualquiera, todos los cuerpos satisfacían su afinidad según sus propias masas y que si algunas reacciones parecían completas, era porque rompían la homogeneidad del sistema.

Las ideas de Berthollet fueron puestas más tarde en una relación matemática, suficiente para dar una confirmación cuantitativa á las previsiones teóricas, por Guldberg y Waage (1867). Estos trabajos fueron á su vez olvidados por doce años.

J. Thomsen (1869) en su estudio calorimétrico de la formación de sales en disolución (sistemas homogéneos), pudo comprobar que sus resultados eran explicados por la relación de Guldberg y Waage. Conjuntamente con los trabajos de Thomsen se fueron agregando los de otros sabios experimentadores que fueron confirmando así paulatinamente, la ley que relaciona las masas, de Guldberg y Waage.

Los resultados de Carnot (1796-1832) en el principio que lleva su nombre, fueron más tarde dados como de posible aplicación á la química por Clausius; pero el verdadero mérito en la aplicación de este principio en la química, lo tiene A. Horstmann (1842), que en 1870 colocó sus bases de una manera perfecta. «Horstmann aplicó las fórmulas de Clausius y en particular su principio de la entropía á los fenómenos químicos que se pasan entre los gases. En ese caso, las funciones generales introducidas por Clausius, permiten la especialización necesaria para hacer el cálculo y Horst-

mann fué conducido á la ley de la acción de masa que Guldberg y Waage habían descubierto experimentalmente».

Al principio estos resultados fueron aplicables únicamente á los gases, pero más tarde, el mismo Horstmann, generalizando estos resultados, fueron aplicables á las soluciones por las analogías que presentan las sustancias disueltas con los gases. El desarrollo de esta generalización, es debida á Van t' Hoff.

«Pero los trabajos más completos y más profundos, son debidos al americano Willard Gibbs (1839-1904), que también apoyándose en la obra de Clausius, ha dado una forma durable á todo el ulterior desarrollo de la energético-química».

La importancia de los trabajos de Gibbs está en, que ha establecido casi definitivamente, la teoría del equilibrio químico; la relación de la *regla de las fases*, se la debemos á él. Podríamos agregar que con Gibbs, se inaugura la *químico-matemática* después de un siglo más tarde que otra ciencia similar, la físico-matemática.

En nuestros días se está haciendo una producción y recopilación de hechos, que serán los que estudiados y debidamente relacionados podrán cimentar ó modificar los principios de la química general con alcances no sospechados.

29.—*Historia de la cinético-química*.—La cinético-química ó teoría de la marcha de las reacciones, es de un desarrollo ulterior, dada la misma complejidad y extensión de esta parte de la mecánico-química.

Las primeras tentativas para hallar las leyes de la cinético-química están (para W. Ostwald) en la persona de Wenzel, al cual también le atribuye indicaciones bastante precisas con respecto á la acción de las masas; también dice que había tratado de medir «las velocidades de acción de los diferentes ácidos sobre pedazos, ó trozos de metales de igual forma y superficie, para recabar de allí sus fuerzas ó afinidades». Lo anterior no fué más que un proyecto de Wenzel, como lo hace ver el mismo Ostwald, pues datos experimentales no fueron hallados y se los explica, por no poder posiblemente correlacionar los resultados obtenidos.

También aquí hay que mencionar al gran Berthollet, que en su «*Statique Chimique*», trata de «los fenómenos químicos lentos, que coloca paralelamente con la propagación del calor». El concepto de velocidad de reacción es medio siglo posterior á Berthollet.

Biot (1774-1862) con sus estudios polarimétricos, daba una aplicación á las medidas de concentración de las soluciones azucaradas. Igualmente indicaba Biot conjuntamente con Persoz, que podía seguirse en el polarímetro, la transformación del azúcar de caña en sus productos de hidrólisis, observando simplemente las rotaciones del plano de polarización (en soluciones adicionadas de ácido) y señalaban el interés que podrían ofrecer dichos estudios.

Wilhemy, hombre versado en las matemáticas y dado algo á la especulación teórica, prosiguió los estudios de Biot, entrando

por primera vez, en un campo nuevo y creando así los conceptos necesarios.

Wilhemý fué el que creó la ley fundamental de la cinético-química: la velocidad de reacción, causa posterior de un inmenso desarrollo de la química, comprobada y verificada por numerosas experiencias.

Los trabajos de Wilhemý, sufrieron la suerte de todo aquello que debe perpetuarse, el olvido. Merecen señalarse luego los trabajos de Loewenthal y Lenssen (1852).

Los trabajos que hicieron resurgir todos estos anteriores estudios ya olvidados, fué una memoria aparecida en 1862 hecha por Berthelot (1827-1907) en colaboración con Péan de Saint-Gilles, la cual trataba de la formación de éteres por los alcoholes y los ácidos, que se comparaba á la formación de las sales, notándose luego sus diferencias en la velocidad de reacción y en su reversibilidad. Estos trabajos tienen un verdadero valor experimental que han sido debidamente aprovechados, por los ya citados Guldberg y Waage.

En Inglaterra, Harcourt y Esson; en Noruega, Guldberg y Waage y en Holanda, J. H. Van t'Hoff, trabajaron, los unos independientemente de los otros, en el estudio teórico y de generalización, apoyados por experiencias convincentes, en el establecimiento casi definitivo de la cinético-química.

A la teoría de la velocidad dada por Guldberg y Waage, está ligada la ley de la acción de la masa dada por ellos mismos, partiendo para el establecimiento de la relación matemática de la ley de la velocidad del concepto que, el equilibrio químico es el resultado de dos reacciones opuestas é iguales.

Se observó más tarde, que la velocidad de reacción es modificada por causas externas ya de orden físico ó ya químicas; esto último dió origen á un estudio nuevo: el de la catálisis química, causa de la alteración en la magnitud de la velocidad.

Estático - química

EQUILIBRIOS

30.—Como se recordará, habíamos definido la estático-química: el estudio del estado final de las reacciones, es decir, de los sistemas en equilibrio. En otro lugar indicamos igualmente, que los sistemas que se estudian, son aquellos á reacción limitada, es decir, reversibles.

El estudio de los equilibrios químicos puede encararse, como cualquier otro estudio, desde dos puntos de vista generales: el cualitativo y el cuantitativo.

El *cualitativo* podríamos aquí referirlo al estudio de los sistemas en que se consideran los distintos estados físicos de agregaciones moleculares (sólido, líquido, gaseoso) y cristalinos.

El *cuantitativo* lo referiríamos al estudio ponderal que haríamos de las masas que intervendrían en un sistema.

— — —

Estudio cualitativo de los equilibrios

REGLA DE LAS FASES

31.—*Regla de las fases.*—Se llama á una relación matemática que nos da, dado el equilibrio de un sistema, la variación en el número de una clase de constituyentes, modificando el número de los restantes.

En realidad el problema que se trata siempre de resolver es la variación de las *fases* y en ese caso particular, podríamos decir que la regla de las fases nos da el número de variables que podemos modificar sin que el número de fases varíe.

Sobre la *demostración* de esta regla de las fases de Gibbs, se ha dado una termodinámica, por el mismo autor; otra debida á H. Le Chatelier (*Revue générale des Sciences*- 1899, página 759); otra de Perrin (*Traité de Chimie Physique. Les Principes*, pag. 265), y etcétera.

La demostración que citaré es debida á J. A. Muller y no exige grandes conocimientos en matemáticas para su comprensión (*C. Rendus*, 1908).

«Aquello que permite á un sistema alcanzar el equilibrio, á una presión y á una temperatura determinada, es únicamente el pasaje de los cuerpos que lo componen á través de las superficies de separación de las diferentes masas homogéneas, es decir, de las fases del sistema. El estado de equilibrio es tanto más rápidamente alcanzado cuanto más grandes son sus superficies de separación, es decir, que las fases estén más divididas. Es por eso que se coloca rápidamente en equilibrio, agitándolo, un sistema compuesto de líquidos ó bien de líquidos y de gases ó vapores. Pero el estado final es independiente de la masa de las fases, lo mismo que de su extensión y en los límites donde se puede despreñar las acciones capilares, de la forma de las superficies de separación.

Prácticamente, los sistemas que se consideran son líquidos en suspensión los unos en los otros ó bien superpuestos los unos á los otros y cubiertos de una atmósfera gaseosa; esos sistemas pueden igualmente comprender cuerpos sólidos bañados por líquidos ó sumergidos en gases».

Pasemos á dar la *demostración* de la relación de la regla de las fases dada por *J. A. Muller*.

32.—El número de variables independientes de un sistema está dado por la diferencia que hay, entre el número total de variables y el número de relaciones que pueden formarse entre dichas variables, así por ejemplo:

$$5x + 3y = 4$$

es una relación en la cual hay dos variables (x, y) y una relación, por consiguiente, tiene una sola variable independiente. En

$$\begin{cases} 2x - 2y = 4 \\ 3x + y = 10 \end{cases}$$

que es un sistema de dos ecuaciones (ó relaciones), hay dos variables (x, y) y como hay dos relaciones, el número de variables independientes es nulo; es por ese motivo que el sistema dado tiene raíces (no tiene incógnitas sino en apariencia); generalizando los ejemplos citados tendríamos lo expuesto al principio.

33.—La *demostración de la regla de las fases*, se reduce á determinar el número de variables independientes que tiene un sistema, obteniéndose dicho número, por la diferencia que hay entre el número de variables y el número de relaciones, como se ha expuesto en el 32.

Pasemos ahora á determinar el número de variables que tiene un sistema que lo consideramos en su aspecto más general, que pueden ser de:

- 1.—de orden físico
- 2.—» » químico
- 3.—» » físico-químico

Las *variables físicas* que intervienen en un sistema son: presión, temperatura, estado eléctrico, magnético, luminoso, etc. Llamemos (F) al número total de factores físicos que intervienen en un sistema.

Las *variables químicas que intervienen* son: los distintos cuerpos ó factores químicos independientes de acción. Llamemos (Q) á ese número.

Las *variables físico-químicas* que intervienen son: las diversas masas de esos factores químicos ya indicados.

Llamemos (f) *al número de fases* que tiene el sistema que se considera. Los cuerpos no sólo intervienen por su calidad, sino también por su cantidad ó concentración ó masa.

La *hipótesis de esta demostración* está, en considerar que los (Q) factores químicos independientes *se encuentren en cada una de las distintas fases del sistema.*

Previas estas aclaraciones, pasemos á determinar cuál es el número de variables físico-químicas. En cada una de las fases del sistema, hay, por consiguiente, (Q) factores químicos, que forman otras tantas masas parciales que intervienen en el equilibrio de dicha fase; en cada una de las distintas fases, las masas parciales que hay de cada uno de los distintos cuerpos (Q), son distintas; actuando por consiguiente distintamente. Por consiguiente, si en cada fase hay (Q) masas parciales que actúan distintamente (es decir, como variables), como hay (f) fases, habrá por consiguiente (Qf) masas parciales que actuarán como variables. El *número de variables físico-químicas* es: (Qf), es decir, las diferentes masas de los constituyentes químicos independientes, que hay repartidas en todas las fases del sistema.

«En cuanto á las masas de estas últimas, ellas son arbitrarias y el equilibrio no es alterado cuando se las hace variar; este equilibrio, en efecto, es únicamente alcanzado por los intercambios que se hacen entre las superficies de separación de las diferentes fases, sean cuales fueran los grandores de las masas cambiadas».

Se habrá notado, que las masas de los diversos cuerpos, intervienen por las masas parciales que hay en cada fase y no por cada una de sus masas totales, que serían entonces (Q); y ese sería el número de variables físico-químicas y posiblemente en conjunto con el número ya obtenido de (Qf); pero se podrá notar que el único argumento para establecer el número (Qf) es que: *el todo interviene ó actúa por cada una de sus partes*; por lo demás, si hiciéramos intervenir á (Q) masas totales, no obtendríamos la relación que nos proponemos obtener, que tiene muchos casos experimentales que la confirman en esa forma.

Número total de variables.—Llamando (S) á dicho número, tenemos que:

variables físicas	F
» químicas	Q
» físico-químicas	Qf
Variables totales	S + F + Q + Qf

El número de variables que tiene un sistema es igual: á la suma de las variables físicas, químicas y físico-químicas.

34.--*Determinación del número de relaciones.*—Pasemos á determinar *la relación que hay entre el número de fases (f) y el número de superficies de separación.*

Cuando el sistema que consideramos tiene una sola fase, evidentemente no tendrá ninguna superficie de separación. Cuando el sistema está constituido por dos fases, el sistema tendrá evidentemente una superficie de separación; la relación que hay en este caso es: *el número de fases menos uno*. Cuando el sistema está constituido por tres fases, observamos dos superficies de separación; la relación que hay en este caso es: *el número de fases menos uno*.

Cuando el sistema es de cuatro fases, se observan tres superficies de separación; la relación que existe es: *el número de fases menos uno*. Generalizando tenemos que, para un sistema que tenga (f) fases, el número de superficie de separación es siempre: *el número de fases menos uno*. Llamando (L) al número de superficies de separación, tenemos:

$$L = f - 1$$

Primer número de relaciones que guardan entre sí las variables.
 --Consideremos dos fases contiguas de un sistema, que tendrán por consiguiente una superficie de separación. Llamemos (a) la masa de uno de los constituyentes químicos independientes que pasa (concepto cinético) por la unidad de superficie y en la unidad de tiempo, de una de las fases á la otra (dada una temperatura, presión, etc. constantes). Llamemos (b) la masa del mismo constituyente químico que está en la otra fase y que en las mismas condiciones pasa á la primera. La condición de equilibrio para ese único constituyente y para esas dos fases ó una superficie de separación es:

$$a = b$$

es decir, que las velocidades de pasaje deben ser iguales y de sentidos contrarios. Hubiéramos podido establecer esta condición de equilibrio partiendo del concepto estático del mismo.

Hemos establecido para un cuerpo y para una superficie de separación, *una* de esas condiciones de equilibrio (ó relaciones); para los (Q) cuerpos, estableceremos (Q) de esas relaciones para *una superficie* de separación; para las (f-1) superficies de separación tendremos Q (f-1) número de esas relaciones. De manera que:

$$\text{primer número de relaciones} = Q (f-1)$$

Por consiguiente, entre los (Q) cuerpos se pueden establecer Q (f-1) relaciones entre las velocidades (concep. dinám.) ó entre las fuerzas de disolución (concep. estát.), en un sistema de (f) fases.

Segundo número de relaciones.—Designemos con (a), (b), (c)... (q) las masas de los diferentes cuerpos que hay en la unidad de masa de una cualquiera de las fases. Evidentemente tendremos que:

$$a + b + c + d + \dots + q = 1$$

Esta relación la hemos formado para los cuerpos que hay en la unidad de masa de una cualquiera de las fases; como hay

f) fases, tendremos un número (f) de esas relaciones. De manera que:

segundo número de relaciones f

Tercer número de relaciones.—Llamemos (A), (B), (C),... (L); cada una de las masas totales de las diferentes (f) fases del sistema. Designando con (P) la masa total que tiene uno de los constituyentes en todo el sistema; designemos con (pa), (pb), (pc),... (pl), la masa que hay de ese mismo constituyente, en la unidad de masa de cada una de las diferentes fases; en cada fase tendremos de ese cuerpo respectivamente (pa) A, (pb) B, (pc) C,... (pl) L; luego:

$$(pa) A + (pb) B + (pc) C + \dots + (pl) L = P$$

Esta relación la hemos establecido para uno de los constituyentes como tenemos (Q), podremos establecer un número (Q) de esas relaciones. De manera que:

tercer número de relaciones Q

Número total de relaciones.—Llamando R, ese número, tenemos:

primer número de relaciones	Q (f-1)
segundo » » »	f
tercer » » »	Q
número total de relaciones R	
	Q (f-1) + f + Q

35.— *Número de variables independientes.*—Teniendo en cuenta lo indicado en (32) y llamando (V) al número de variables independientes, tenemos que:

$$V = S - R$$

pero como:

$$S = F + Q + Qf$$

y

$$R = Q (f-1) + f + Q$$

tenemos que

$$V = F + Q - f$$

36.— La relación últimamente obtenida

$$V = F - Q - f$$

es la *relación* que denominamos: «Regla de las fases».

(V) indica, el número de variables que pueden modificarse, en su magnitud, sin que el número (f) de fases ó mejor dicho, el equilibrio primitivo en su faz cualitativa quede modificado. A (V) se le llama también: *grado de libertad* ó *grado de variación del sistema*.

Grado de libertad ó grado de variación ó número de variables independientes ó V.—Se llama al número de factores de acción (F - Q), que pueden hacerse variar, sin que el equilibrio primitivo en su faz cualitativa, quede modificado.

37.—*Discusión algebraica de la regla de las fases*.—Por la naturaleza misma de las cantidades que intervienen en la relación de la regla de las fases (cantidades discontinuas), éstas no pueden ser más que números enteros. Determinemos ahora el signo algebraico que pueden tener dichas cantidades. Cuando en una relación cualquiera, tenemos cantidades que representan á cosas de la naturaleza, estas cantidades deben forzosamente ser: (á más de números enteros) números positivos y siendo la relación dada, una relación general, pueden ser estas mismas cantidades, *nulas*. En esta categoría están las cantidades numéricas (F, Q, f) de la relación que estudiamos. De manera que (F, Q, f), son cantidades esencialmente positivas, enteras y pudiendo ser nulas.

Como en la relación que estudiamos formada por números enteros, no interviene ninguna división ni extracción de raíces, el resultado de dicha relación es un número esencialmente positivo, pudiendo ser nulo; por este motivo (V) puede ser cero ó cualquier número entero. Cuando (V) resulta ser cero porque cada uno de los sumandos algebraicos de la relación es cero (es decir, cuando F = 0, Q = 0, f = 0), no se tiene en realidad ningún sistema; pero si es el resultado de la suma algebraica de los números enteros de la relación estudiada, entonces V = 0, es el grado de libertad que corresponde á un sistema.

38.—*Clasificación de los sistemas por su grado de libertad*. Teniendo en cuenta lo indicado en (37), tenemos:

	cero
	uno
	dos
	tres
grado de libertad (V)

	(n)

Grado de libertad igual á cero.—Se llama, cuando no se puede hacer variar, en su magnitud, á ninguna de las cantidades que

intervienen en la relación que tratamos, sin que el sistema varíe en su faz cualitativa. El sistema se llama entonces *invariante*.

Grado de libertad igual á uno.—Se llama, cuando se puede hacer variar, en su magnitud, á una sola cantidad, sin que el sistema varíe en su faz cualitativa. El sistema se llama entonces *mono-variante*.

Grado de libertad igual á dos.—Se llama, cuando se pueden hacer variar á dos cantidades, sin que el sistema varíe en su faz cualitativa. El sistema se llama entonces *bi-variante*.

De la misma manera pudiéramos ir definiendo á cada uno de los distintos valores que puede ir tomando el grado de libertad, pudiéndose en cada caso variar, en su magnitud, un número de cantidades que intervienen en la relación conocida igual al número del grado de libertad. Los sistemas se llamarán entonces sucesivamente: *tri-variante*, etc., etc., *polivariantes*.

39.—*Algunas consideraciones sobre la relación establecida para la regla de las fases.*—Se ha dicho al principio, que la regla de las fases estudiaba los equilibrios en su faz cualitativa; esto deberá entenderse, como que su análisis, no llega más allá que en la determinación de los cambios de equilibrio, de los estados físicos de agregación (sólido, líquido, gaseoso, formas cristalinas, etc.), hasta en los mismos cambios de color, de consistencia, etc.; no determinando como cambio de equilibrio en que una de las fases haya disminuído de masa, por ejemplo, ni en las diferentes reacciones que se suceden en el interior de una misma fase, sin alterar en nada el estado físico de aquella. Quizás más adelante, con medios de análisis poderosos, el campo de acción de esta regla se extienda considerablemente y se torne en cierto modo cuantitativa, pero como hoy está establecida, el estudio que puede abarcar, es el aspecto externo de un equilibrio.

Se podría objetar, que la regla de las fases, en los sistemas bi-variantes (por ejemplo), es cuantitativa. Estudiando atentamente la relación

$$V = F + Q - f$$

podemos notar que las cantidades que intervienen en la relación, son números de factores de acción y no magnitudes de dichos factores: es decir, que nos indica, por ejemplo, que intervienen la presión y la temperatura (para los factores físicos), sulfato de cobre y agua (para los constituyentes químicos), pero no nos dice qué magnitud de presión ó de temperatura, qué cantidad de sulfato de cobre y de agua tiene el sistema. Si en los sistemas bi-variantes, estos equilibrios se encuentran caracterizados por tener cada fase una densidad y una composición determinada, dándole así á la regla de las fases un alcance cuantitativo, esto no es más que aparentemente, como lo he dicho, puesto que la relación que tratamos no lo establece y que si las densidades y las composiciones de las fases guardan una determinada relación, ello depende de la naturaleza misma de la

clase de equilibrio y de ninguna manera por lo que pueda deducirse de la relación establecida para la regla de las fases.

Observando la misma relación, podemos notar que ella, indicándonos el grado de libertad, no nos indica dentro de qué límites pueden hacerse variar los factores de acción sin que el sistema se modifique en su faz cualitativa.

Por consiguiente, podemos concluir que: la relación establecida para la regla de las fases, estudia los equilibrios cualitativamente, es decir en su aspecto externo (por lo menos en lo que por ahora está expresado en dicha relación), previendo el caso que tomando una expresión más general, abarcara en ella por un posterior agregado, el estudio de las variaciones de las diferentes masas en las distintas fases.

En el (33) establecimos para el número de variables físico-químicas, la cantidad (Qf) , que indicaba las diferentes masas de los constituyentes químicos independientes, que están repartidas en las fases del sistema. Analizando el producto (Qf) notamos que, indicando (Q) el número de factores químicos independientes y (f) el número de fases, el citado producto se confunde con el número de calidades de esos factores repartidos igualmente en todas las fases. Pero donde sorprende más la analogía es que en dicho producto (Qf) indica en realidad, el número de las distintas *calidades* de masas (que equivaldría á decir que son los distintos cuerpos) que intervienen en todas las fases del sistema. Se puede también observar que, aún indicando *calidades* de masa, no indica *cantidades* de las mismas. Las he clasificado, siguiendo la interpretación del autor de esta demostración, el cual obtiene dicho producto, considerando las diferentes masas que hay (de los diferentes constituyentes químicos independientes) en la unidad de masa de cada fase, indicando seguidamente que:

«En cuanto á las masas de estas últimas, ellas son arbitrarias y el equilibrio no es alterado cuando se las hace variar; este equilibrio, en efecto, es etc., etc.» (siguiendo como está indicado en el 33 al tratar de la determinación del producto (Qf) , por lo cual he creído que debía definírselas, como lo he hecho, puesto que dichas masas son arbitrarias. De todas maneras se le puede hacer á este producto las observaciones hechas. Pero él es necesario para llegar al establecimiento de la relación que estudiamos.

Antes de terminar, diré que la demostración efectuada, y como dije en otro lugar, está basada en que todos los factores químicos independientes, están presentes en todas las fases del sistema. Lo indicado perdería su carácter hipotético, si por medios especiales pudiéramos comprobarlo; pero hay hechos que parecen hacerlo admitir como un caso bastante real, por ejemplo: soluciones de cobre que se comprueban por su toxicidad, lo mismo se podría agregar para la plata; ésto, para citar casos de cuerpos, hasta hace poco, admitidos como insolubles (sobre solubilidad de metales en el agua se están haciendo trabajos en la Facultad de La Plata). También se ha podido constatar la presencia de cuerpos sólidos en la atmósfera, quizás en una especie de solución especial. Es evidente, que generalizar estos hechos, equivaldría á admitir como una realidad la hipótesis de esta demostración.

Estudio cuantitativo de los equilibrios

40.--El estudio de los equilibrios, con la relación establecida para la regla de las fases, era más bien externo, aunque abarcaba á un sistema en su conjunto y se generalizaba para todos los casos. Pasemos á estudiarlos en su faz íntima, aunque previamente haremos una subdivisión, en las clases de equilibrios que se estudian; hemos visto que los sistemas podían clasificarse en:

- 1.--homogéneos
- 2.--heterogéneos

41.--*Equilibrios homogéneos.*—Pasemos antes á definir lo que entendemos por *masa activa* y por *coeficiente de afinidad*.

Masa activa.—Se llama á la cantidad del cuerpo que está contenida en la unidad de volumen de una fase. También podríamos definirla así: el número de moléculas-gramos de una sustancia que se encuentra en la unidad de volumen del sistema homogéneo en el cual reacciona. Si se toma como unidad de volumen el litro, una molécula-gramo por litro, es la unidad de masa activa. También se llama á la masa activa, *concentración*.

Coficiente de afinidad ó constante de afinidad.—Como podrá notarse, es una constante que varía con la temperatura, la presión, condiciones mismas de la reacción y que también es distinta según la naturaleza de los cuerpos puestos en presencia; podemos definirla como: (A. Reychler) el número de moléculas-gramos que por unidad de tiempo (minuto-hora-día) y por litro de mezcla, una de las sustancias de reacción tomaría parte en las transposiciones, si las masas activas á considerar son y quedarán iguales á la unidad. Se considera únicamente la velocidad de intervención de una de las sustancias, pues esta velocidad, determina la marcha del conjunto de la reacción.

La relación que estableceremos para esta manera de considerar los equilibrios, la obtendremos por varios procedimientos distintos:

- 1.—estático
- 2.—cinético
- 3.—termodinámico

Método estático.—En los trabajos de Guldberg y Waage (Études sur les affinités chimiques—Christiania, 1867), definen claramente lo que llaman *masa activa* y consideran el equilibrio químico, como el resultado de dos fuerzas opuestas é iguales. Con datos experimentales pudieron establecer que dichas fuerzas eran proporcionales al producto de las masas activas en presencia. Como se recordará, en la parte histórica hemos indicado á Guldberg y Waage como los primeros que precisaron el principio de las masas, pero también hay que dejar establecido que Malaguti trabajó por los años 1853-1857 en el establecimiento de este principio; sus datos experimentales fueron tomados muy en consideración por Guldberg y Waage, lo mismo que tomaron en cuenta los datos de otros experimentadores.

Las conclusiones se resumen en la expresión:

$$k' p q \dots = k'' r s \dots$$

en cuya relación (supuesto el sistema en la unidad de volumen), las cantidades p,q... r,s... representan las masas activas de los distintos cuerpos que constituyen el sistema; también en este caso particular (el sistema está en la unidad de volumen) esas mismas cantidades representan las masas de los distintos cuerpos. Las cantidades k'-k'', son los coeficientes de afinidad.

Esta relación de acuerdo con las experiencias que tomaron en cuenta sus autores, fué confirmada con las que obtuvo Thomsen y Ostwald, y con todas las que la experimentaron.

Al método seguido por Guldberg y Waage se le podía denominar: *método empírico*, que fué como lo obtuvieron sus autores.

Método cinético.—Van T. Hoff-Berl. Be-1877-pág. 669). Con este método se llega al establecimiento de la relación que ya conocemos, considerando el equilibrio en su aspecto cinético, es decir, el resultado de transformaciones iguales en magnitud y de signos contrarios que se suceden en tiempos iguales.

Como aquí debemos usar la noción de velocidad de transformación, la definiré previamente como la cantidad de sustancia transformada en la unidad de tiempo. Llamando (V) á la velocidad de transformación; (M) á la cantidad de masa transformada; (t) al tiempo que ha durado la transformación, tenemos:

$$V = \frac{m}{t}$$

que es lo que obtenemos en nuestras observaciones; cuando (t) es el tiempo para llegar á un estado final, (V) es entonces la velocidad media de la transformación considerada, ésto en realidad no pasa nunca, puesto que la masa de los constituyentes tiene ac-

ción y entonces la velocidad se va modificando uniformemente según una ley determinada. Pero si definimos la velocidad de reacción, para los elementos diferenciales tenemos que:

$$v = \frac{dm}{dt}$$

la cual es aplicable teóricamente á las cantidades de sustancias, que en diferenciales de tiempo, la velocidad de transformación permanezca constante durante todo el período de la transformación.

Pasemos á considerar un sistema, en la unidad de volumen; las masas de los cuerpos del sistema son p-q-r-s), que podría ser por ejemplo, el sistema formado por: un alcohol, un ácido, el éter correspondiente y agua. La reacción sería:



indicada por sus masas, que en este caso son las masas activas.

Hagamos reaccionar el cuerpo de masa p) con el de masa (q). Si tuviéramos *una* molécula del (p) y una del (q), para una determinada condición física, la velocidad tendría un valor determinado; si duplicamos el número de moléculas del p), la velocidad primitiva se habrá duplicado (teniendo en cuenta siempre los datos experimentales), lo mismo sucedería si hubiéramos tomado (q). De manera que duplicando el número de moléculas de uno de ellos se duplica la velocidad; si duplicáramos conjuntamente á los dos (p) y (q), la velocidad se cuadruplicaría. Así razonando, llegaríamos á establecer que la velocidad de transformación es proporcional al producto del número de moléculas que reaccionan entre sí; siendo el número de moléculas de cada cuerpo proporcional á su masa ó concentración (que es como hubiéramos podido establecer esta relación, teniendo en cuenta las masas de los cuerpos), podemos decir que la velocidad de transformación es proporcional al producto de las masas. En un volumen dado, la velocidad tiene un valor determinado, en un volumen doble la velocidad se reduce á la mitad; de manera que la velocidad de transformación es directamente proporcional al producto de las masas é inversamente proporcional al volumen. Resumiendo diremos que la velocidad de transformación es proporcional al producto de las masas activas ó concentraciones.

Llamando (v') la velocidad de las masas activas (p) y (q); (v'') la velocidad de las masas activas (r) y (s), tenemos:

$$\begin{aligned} v' &= k' p q \\ v'' &= k'' r s \end{aligned}$$

que son cada una de ellas las velocidades de la transformación reversible de la reacción ya indicada. Para que el sistema constituido por esos cuerpos esté en equilibrio, la condición necesaria es que las velocidades de transformación sean iguales en magnitud y opuestas, es decir:

$$v' = -v''$$

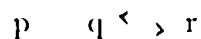
ó lo que es lo mismo, que:

$$k' p q = k'' r s$$

que es igual á la obtenida por Guldberg y Waage; (k') y (k'') indican las constantes de afinidad.

Antes de pasar á obtener este principio por el método termodinámico, pasemos á hacer algunas aclaraciones; y

Generalización del principio de las masas á los sistemas homogéneos.—La reacción que motivan dos cuerpos, puede ser efectuada entre una molécula del uno y una del otro ó también, entre varias del uno y varias del otro. Recordando la definición de masa activa que hemos dado, hemos establecido la relación cuantitativa del principio de las masas, en los dos métodos anteriores, tomando un sistema formado por dos cuerpos que entraban en reacción y sus productos de reacción eran también otros dos cuerpos y el todo lo considerábamos en la unidad de volumen, por la cual esos cuerpos (sus masas) eran masas activas. Tomemos la reacción siguiente representada por sus masas:



cuya reacción se efectúe en un volumen V ; las masas activas de cada uno de ellos es:

$$\frac{p}{V} \quad \frac{q}{V} \quad \frac{r}{V}$$

y aplicándole el principio de la relación estudiada, tenemos:

$$k' \frac{p}{V} \frac{q}{V} = k'' \frac{r}{V}$$

ó sea simplificado

$$k' \frac{1}{V} p q = k'' r$$

pero (V) actúa como constante; llamando á $k' \frac{1}{V}$ k''' , tenemos:

$$k''' p q = k'' r$$

cuya expresión es de la misma índole que la conocida.

De manera que cuando un mismo número de cuerpos en reacción, actúan monomolecularmente en un mismo volumen produciendo un igual número de cuerpos, de la relación conocida puede suprimirse (V), por simple significación matemática; en caso contrario, como es constante, se la incluye en la constante de afinidad (k).

Dada la relación:

$$k' \frac{p}{V} \frac{q}{V} = k'' \frac{r}{V}$$

llamando á

$$\frac{p}{V} = C' \quad \frac{q}{V} = C'' \quad \frac{r}{V} = C'''$$

en cuyas relaciones las (C) indicarían las concentraciones de los respectivos cuerpos; reemplazando de la primera relación, tenemos:

$$k' C' C'' = k'' C'''$$

que es una nueva forma del principio en estudio, haciendo intervenir las concentraciones de los cuerpos en lugar de las masas activas de los mismos.

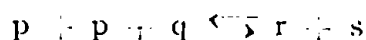
Las dos formas dadas al principio de las masas, nos indica que establecido el equilibrio en un sistema á reacción reversible, el producto de una constante (k'), llamada *constante de afinidad*, por las *masas activas* de los cuerpos reaccionantes ó de sus *concentraciones*, es igual al producto de otra constante (k''), llamada también constante de afinidad, por las masas activas de los cuerpos que produce la reacción ó también de sus concentraciones.

La obtención de la relación del principio de las masas, fué hecha tomando reacciones en las cuales cada cuerpo reaccionaba monomolecularmente; pasemos ahora á considerar el caso en que dos

moléculas de un cuerpo, reaccionan con una de otro; tengamos por consiguiente la reacción representada por sus masas:



ó lo que es lo mismo



y aplicándole á esta última forma, el principio obtenido, tenemos:

$$k' \frac{p}{V} \frac{p}{V} \frac{q}{V} = k'' \frac{r}{V} \frac{s}{V}$$

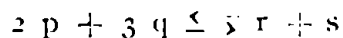
ó sea; llamando á $\frac{k'}{V^3} = k''' :$

$$k''' p^2 q = k'' r s$$

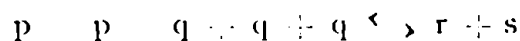
si hubiéramos hecho intervenir las concentraciones, tendríamos:

$$k' C^2 C'' = k'' C''' C''''$$

en cuyas dos últimas expresiones notamos que el cuerpo que ha reaccionado bimolecularmente su masa activa, lo mismo que su concentración, está elevada al cuadrado. Tomemos este otro caso;



ó lo que es lo mismo



y aplicándole el principio de las masas

$$k' \frac{1}{V^3} p^2 q^3 = k'' r s$$

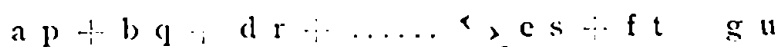
ó también

$$k' C^2 C''' = k'' C''' C''''$$

en cuyas fórmulas puede hacerse notar que, según sea el número de moléculas con que reacciona un cuerpo, en la relación del prin-

cipio de las masas, la masa activa de dicho cuerpo ó su concentración interviene en dicho principio elevada á la potencia indicada por el número de moléculas con que ha reaccionado dicho cuerpo.

Tomando el caso general en el cual (a b d..... e f g.....) indicaran números de moléculas; (p q r..... s t u.....) las masas de los cuerpos del sistema; la reacción sería:



que aplicándole el principio de las masas, tendríamos:

$$k' \frac{p^a}{V^a} \frac{q^b}{V^b} \frac{r^d}{V^d} \dots \quad k'' \frac{s^e}{V^e} \frac{t^f}{V^f} \frac{u^g}{V^g}$$

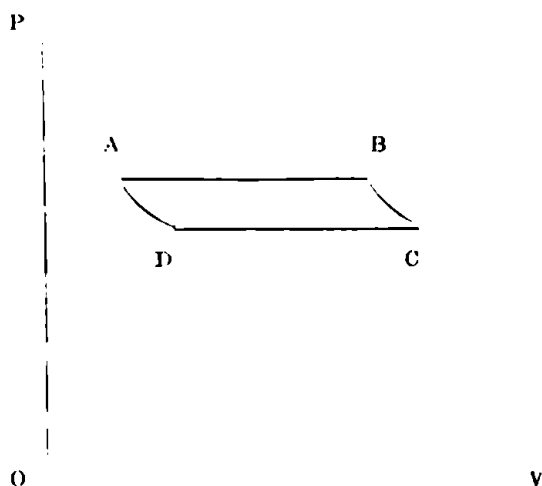
ó con las concentraciones

$$k' C_1^a C_2^b C_3^d \dots \quad k'' C_7^e C_8^f C_9^g$$

cuyas fórmulas nos indican que: el producto establecido el equilibrio, en un sistema á reacción reversible; de la constante de afinidad, por las masas activas ó sus concentraciones elevadas á la potencia indicada por el número de moléculas con que han actuado cada uno de los cuerpos reaccionantes, es igual al producto de la otra constante de afinidad, por las masas activas ó sus concentraciones elevadas igualmente á la potencia indicada por el número de moléculas que hay de cada cuerpo que ha producido la reacción.

Método termodinámico.—(Establecido por Horstmann). Este método, como su mismo nombre lo indica, se basa en los principios de la termodinámica.

Pasemos ahora á determinar previamente, la relación que liga al trabajo con la presión y el volumen en las condiciones que serán indicadas.



Tengamos un gas que esté en las condiciones indicadas por (A), en volumen y presión hagámosle aumentar de volumen á presión constante y á (T) grados de temperatura. El aumento de volumen está dado por $A B = V$; enfriemos dicho gas de dT , sin pérdida ni aumento de calor, la variación de la presión y del volumen está representada por $B C$. Cerremos el ciclo con dos transformaciones que indican las líneas $C D$ y $D A$, inversas sucesivamente á las primeras. El trabajo producido estará representado por el área $A B C D$. Como al disminuir la temperatura de dT , correspondió un cambio en la presión de dP , el área de dicha figura será $V dP$ y representando al trabajo por (L), tendremos:

$$dL = V dP$$

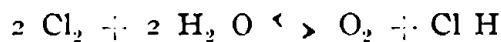
que expresándolo en calorías (A $\frac{1}{424}$) tenemos:

$$dL = A V dP$$

Si hubiéramos hecho la primera transformación teniendo el volumen constante y haciendo variar la presión, hubiéramos tenido (después de cerrar el ciclo y en las mismas condiciones) por el mismo razonamiento, que:

$$dL = A P dV$$

Para el establecimiento del principio que nos ocupa por este método, consideraremos el sistema formado por cloro, agua, oxígeno y ácido clorhídrico, que indicamos en la ecuación química siguiente:



que teniendo en cuenta los factores físicos, constituye un sistema homogéneo gaseoso de varios cuerpos.

El equilibrio de este sistema lo consideramos á temperatura algo elevada, calentando largo tiempo y en espacio cerrado.

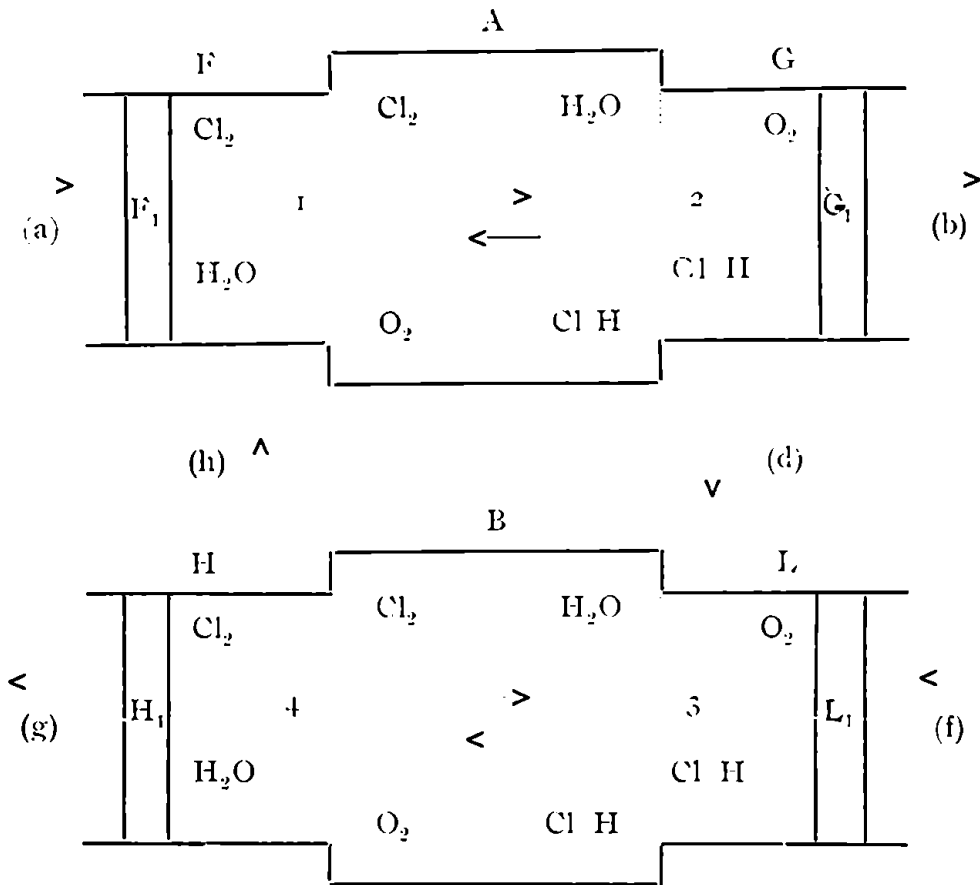
Tengamos dos espacios cerrados (A) y (B); en cada cual se encuentra el equilibrio gaseoso de los cuerpos que se indican en su interior.

Las concentraciones de los diferentes cuerpos en el recipiente (A) son:

C_1 para el cloro	C_2 para el agua
C_3 » » oxígeno	C_4 » » ácido clorhídrico

Las concentraciones de los diferentes cuerpos en el recipiente (B), son:

c_1 para el cloro c_2 para el agua
 c_3 » » oxígeno c_4 » » ácido clorhídrico



El ciclo cerrado que vamos á considerar, lo efectuaremos por intermedio de pistones (F1)-(G1)-(H1)-(L1) que actúan en cilindros (F)-(G)-(H)-(L). La comunicación entre los recipientes (A) - (B) con sus respectivos cilindros, es hecha en el recipiente (A) por las membranas (1), (2) y en el recipiente (B) es hecha por (3), (4). La membrana (1) es permeable al cloro y al agua; la membrana (2) lo es al oxígeno y al ácido clorhídrico; la membrana (3) lo es también al oxígeno y al ácido clorhídrico; la membrana (4) lo es al cloro y al agua.

El ciclo en estudio será recorrido á temperatura constante (T), por consiguiente no habrá calor transformado en trabajo ni viceversa; la suma de los trabajos parciales al cerrarse el ciclo es, por consiguiente, igual á cero.

Hagamos adelantar el pistón (F1) según la flecha, para lo

cual haremos un trabajo (a); en el recipiente (A) habrá así entrado cloro y agua. Hagamos igualmente adelantar el pistón (G 1) en el sentido indicado por la flecha; el trabajo que efectuaremos será (b); del recipiente (A) habrá salido oxígeno y ácido clorhídrico. Si los gases cloro y agua que hemos hecho entrar, tenían la misma concentración que los que hay en el recipiente (A), en ese caso nada hubiera variado en dicho recipiente mientras salía el oxígeno y el ácido clorhídrico correspondiente.

Al oxígeno y ácido clorhídrico contenidos en el cilindro (C) hagámoslos dilatar (ó disminuir) de volumen en forma reversible y á temperatura constante, hasta que dichos gases tengan la concentración que hay en (B) llevándolos al cilindro (L); con lo cual hemos efectuado un trabajo (d). Hagamos avanzar el pistón (L 1) según la flecha, con el objeto de introducir dichos gases en (B); con ésto hemos efectuado un trabajo (f). Por las razones que he dicho al principio, nada se alterará en el (B), si por el cilindro (H), salen los gases cloro y agua correspondientes, retirándose así el pistón (H 1) que, con lo cual se efectúa un trabajo (g). De manera que en el recipiente (B), las concentraciones de los gases que contiene han permanecido *constantes*.

A los gases contenidos en el cilindro (H), hagámoslos disminuir (ó dilatar) de volumen en forma reversible y á temperatura constante, hasta que dichos gases tengan la concentración de los gases que hay en el recipiente (A), llevándolos luego al cilindro (F), con lo cual hemos efectuado un trabajo (h), cerrándose así el ciclo en las condiciones que hemos establecido al principio. Cada uno de los trabajos parciales es de la forma general.

$$L. \quad A \quad \int P. dV$$

expresado en calorías y la suma de todos estos trabajos parciales es cero.

$$(a) + (b) + (d) + (f) + (g) + (h) = 0$$

La marcha de este ciclo la hemos efectuada á temperatura constante, luego el producto PV es también constante. Considerando los signos que tienen dichos trabajos parciales, puede notarse fácilmente y en la misma figura que:

$$\begin{array}{l} (a) + (g) = 0 \\ (b) + (f) = 0 \\ (d) + (h) = 0 \end{array}$$

es decir, que en cada una de estas igualdades, siendo su suma cero, cada una de las cantidades es igual en magnitud á la otra y de signo opuesto.

Como tenemos que hacer uso de la relación

$$A P V = 2 T$$

llamada de Mariotte, Gay-Lussac y Avogadro; procederemos antes á obtener dicha relación.

La expresión de la ley de Mariotte, Gay-Lussac, es como sabemos

$$P V = R T$$

Si tomamos la molécula-gramo, tenemos según Avogadro, de los distintos gases á una misma presión (P) y á una misma temperatura (T), dichos gases ocupan todos el mismo volumen, lo que equivale decir que (R) es constante para todos los gases, cuando se los relaciona por sus moléculas-gramos.

Tomemos como ejemplo al hidrógeno y pasemos á calcular la constante (R). Tengamos dos gramos de hidrógeno á la presión normal y sea la temperatura $T = 273$, es decir, á cero grado centigrado. Pesando un litro de hidrógeno en esas condiciones se tienen 0,08927 gramos y sabiendo que el volumen está ligado al peso y á la densidad por la relación

$$V = \frac{P}{D}$$

tenemos que el volumen de dos gramos de hidrógeno será:

$$V = \frac{2}{0,08927}$$

siendo por consiguiente el volumen (V) de dos gramos de hidrógeno igual á 22,412 litros ó sea 22,412 centímetros cúbicos; de donde siendo

$$\frac{P V}{T} = R \quad \text{tenemos } R = 848,2$$

pero como $\frac{1}{A} = 424$, $\frac{2}{A} = 848$, es decir igual á (R) (fortuitamente) de donde

$$PV = \frac{2 T}{A} \quad \text{ó sea} \quad APV = 2 T$$

que es la relación de Mariotte, Gay-Lussac y Avogadro.

Habíamos dicho que la fórmula general de cada uno de los trabajos parciales era: expresándolo en calorías:

$$A \int P. d V$$

pero también habíamos obtenido que:

$$A P. V = 2 T \quad \text{ó sea que} \quad A = \frac{2 T}{P V}$$

representando por (V) el volumen de (A) y por (v) el de (B), tenemos:

$$A \int_v^v P. dV = 2 T \int_v^v \frac{d V}{V}$$

pero

$$2 T \int_v^v \frac{d V}{V} = 2 T L_g \frac{v}{V}$$

que es el trabajo para cada molécula.

Como los volúmenes están en razón inversa de las concentraciones, tenemos que:

$$\frac{v}{V} = \frac{C}{c}$$

que reemplazando en la anterior fórmula obtenida, tenemos:

$$2 T L_g \frac{v}{V} = 2 T L_g \frac{C}{c}$$

en cuya fórmula, el segundo miembro representa: el trabajo para cada molécula haciendo intervenir las concentraciones de los mismos.

Pasemos ahora á expresar los trabajos efectuados en (d) y (h), para las correspondientes mezclas gaseosas que lo componen y teniendo en cuenta su número de moléculas; tenemos:

$$(d) \quad 2 \cdot T \cdot I_{g} \frac{C_3}{c_3} + 4 \cdot 2 \cdot T \cdot L_{g} \frac{C_1}{c_1}$$

$$(h) \quad 2 \cdot 2 \cdot T \cdot I_{g} \frac{c_1}{C_1} + 2 \cdot 2 \cdot T \cdot I_{g} \frac{c_2}{C_2}$$

que teniendo en cuenta lo indicado en otra parte (que su suma es cero) y dividiendo todos los términos de la igualdad por (2 T), tenemos:

$$I_{g} \frac{C_3}{c_3} + 4 I_{g} \frac{C_1}{c_1} + 2 I_{g} \frac{c_1}{C_1} + 2 I_{g} \frac{c_2}{C_2} = 0$$

y colocando en cada miembro las concentraciones respectivas de cada recipiente, tenemos:

$$I_{g} C_3 + 4 I_{g} C_1 - 2 I_{g} C_1 - 2 I_{g} C_2 = - I_{g} c_3 + 4 I_{g} c_1 - 2 I_{g} c_1 - 2 I_{g} c_2$$

«Se ve de esta manera que hay una función de las concentraciones que permanece constante: se la forma multiplicando el logaritmo de la concentración de cada uno de los cuerpos por el número de moléculas de ese cuerpo que figura en la ecuación de reacción, los productos relativos á uno de los sistemas son positivos y los productos relativos al otro sistema son negativos».

La expresión general de la última relación es:

$$\sum n I_{g} C = \text{Constante}$$

representando con (n) el número de moléculas.

De manera que el sistema en estudio nos daba la igualdad siguiente:

$$I_{g} C_3 + 4 I_{g} C_1 - 2 I_{g} C_1 - 2 I_{g} C_2 = \text{constante}$$

que podemos transformar en:

$$\frac{\text{L}_{\text{g}} C_3 C_1^4}{\text{L}_{\text{g}} C_1^2 C_2^2} = \text{constante}$$

lo cual también nos da que:

$$\frac{C_3 C_1^4}{C_1^2 C_2^2} = \text{constante}$$

y llamando (K) esta última constante, tenemos:

$$C_3 C_1^4 = K C_1^2 C_2^2$$

y haciendo $K = \frac{k'}{k''}$, tenemos:

$$k'' C_3 C_1^4 = k' C_1^2 C_2^2$$

que no es más que la fórmula de Guldberg y Waage del principio de las masas aplicado al equilibrio en estudio.

Esta demostración, tal como se acaba de desarrollar, se debe á Van'T Hoff.

También ha sido establecido este principio por Pfaundler, aplicando á la química el cálculo de las probabilidades del *encuentro de las moléculas*, en espacios limitados (Études de Dynamique Chimique; J. H. Van'T Hoff, 1884, pág. 6).

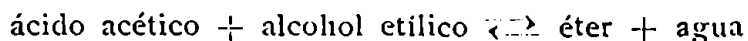
El cálculo aislado de las constantes (k') y (k'') no puede obtenerse experimentalmente; lo que se obtiene es una relación de las mismas, es decir:

$$K = \frac{k'}{k''}$$

que llevando esta constante (K) al principio general obtenido, toma la forma:

$$K C_1 C_2 = C_3 C_4$$

Para el cálculo experimental de la constante (K) se toma un sistema constituido por masas que son en un miembro *masas*, ejemplo:



p moléculas-gramos de ácido acético
 q » » » alcohol etílico
 v » » » éter
 o » » » agua
 2a » » » substancia transformada establecido el equilibrio; la temperatura y la presión permanecen constantes. Aplicándole á este sistema el principio de las masas, tenemos:

$$k' (p-a) (q-a) = k'' a \cdot a$$

de donde:

$$\frac{k'}{k''} = \frac{a^2}{(p-a) (q-a)} \quad \text{ó sea } K = \frac{a^2}{(p-a) (q-a)}$$

en cuya relación el segundo miembro está formado por cantidades conocidas; con lo cual queda determinado (K).

Conocida la constante (K) de un sistema y todas las masas activas que lo forman menos una, puede ésta determinarse por simple cálculo en la relación que conocemos del principio de las masas.

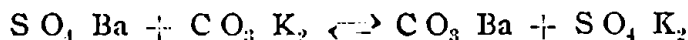
42.—*Equilibrios heterogéneos.*—En la correlación de los resultados obtenidos en los sistemas heterogéneos para sus equilibrios, no se ha podido aplicar integralmente la fórmula:

$$k' C_1 C_2 \dots \dots \quad k'' C_3 C_4 \dots \dots$$

que correlaciona perfectamente las observaciones de los equilibrios de los sistemas homogéneos. Se ha querido aplicarla, pero no ha concoidado con los resultados experimentales. Si en los sistemas heterogéneos, al aplicar la mencionada relación hacemos intervenir en ella á los cuerpos insolubles de una solución, como concentraciones constantes (lo mismo para el cuerpo sólido de un sistema donde también hay gases, etc.), con esta modificación la relación resultante interpreta dichos equilibrios.

«El principio según el cual: *los cuerpos fijos ó insolubles deben ser representados en las ecuaciones de equilibrio por masas activas (ó concentraciones) constantes*; puede ser aceptado por ahora como una expresión puramente empírica» (A. Reychler: *Les Théories Physico-Chimiques*; 1903, pág. 316).

Para citar un ejemplo, tomemos el sistema formado por:



establecido el equilibrio, la relación de las masas activas es:

$$k' m q = k'' n s$$

k' k'' constantes de afinidad
 m masa constante del sulfato de bario
 n » constante del carbonato de bario
 q » activa del carbonato de potasio
 s » activa del sulfato de potasio

pero como:

$$k' m \quad k_1 (\text{const.}) \quad y \quad k'' n \quad k_2 (\text{const.})$$

tenemos que:

$$k_1 q \quad k_2 s$$

y llamando $K = \frac{k_1}{k_2}$ tenemos:

$$K = \frac{s}{q}$$

— — —

Disociaciones

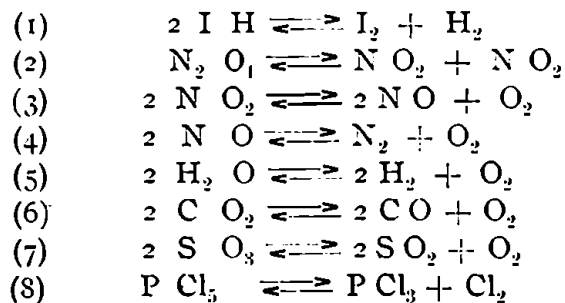
43.—Como se recordará (ver 11), habíamos definido la disociación como: una transformación en la cual un cuerpo puede originar varios ó varios pueden originar uno solo. Habíamos clasificado á las disociaciones en:

- 1—inter-moleculares
- 2—de disociación propiamente dichas

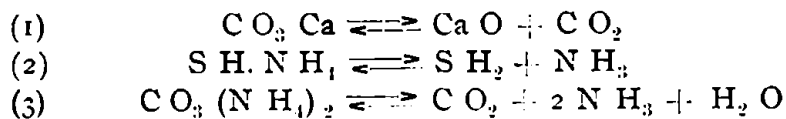
Igualmente podemos recordar que las disociaciones pueden efectuarse en:

- 1—sistemas homogéneos
- 2— » heterogéneos

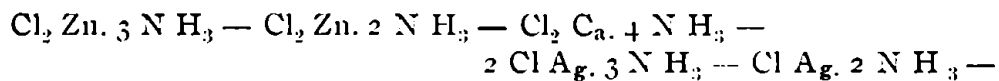
Pasemos á indicar algunos ejemplos de *sistemas de disociación homogéneos*:



Ejemplos de sistemas de *disociación heterogéneos*:

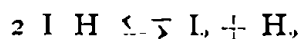


También se podrían citar las diversas sales amoniacales como:



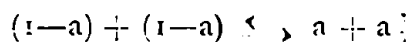
Las sales hidratadas, los hidruros metálicos, etc., constituirían sistemas de disociación heterogéneos.

44.—*Sistemas de disociación homogéneos.*—Pasemos á estudiar (A. Reychler; obra citada, pág. 312), aplicándole el principio de las masas, el sistema siguiente:



k'	k''	constantes de afinidad
2		masa activa del ácido iodhídrico
0	»	del iodo
0	»	del hidrógeno
2 a	»	de substancia transformada

De manera que la reacción se efectúa en la unidad de volumen. El equilibrio del sistema, representándolo por sus masas, será:



y aplicándole el principio de las masas tenemos:

$$k' (1-a) (1-a) = k'' a. a$$

que también nos da

$$\frac{k'}{k''} = \frac{a^2}{(1-a)^2}$$

que llamando á $K = \sqrt{\frac{k'}{k''}}$ tenemos

$$K = \frac{a}{1-a}$$

que, como vemos, podemos así calcular K .

Si el sistema hubiera estado en un volumen (V), sus masas activas serían entonces:

$\frac{2}{V}$	masa activa del ácido iodhídrico
0	» » del iodo
0	» » del hidrógeno
$\frac{2a}{V}$	» » de substancia transformada

Aplicando á este caso el principio de las masas, tenemos:

$$k' \frac{1-a}{V} \cdot \frac{1-a}{V} = k'' \frac{a}{V} \cdot \frac{a}{V}$$

$$\checkmark \quad \frac{k'}{k''} = \frac{\frac{a}{V}}{\frac{1-a}{V}} \quad \text{ó sea} \quad K = \frac{\frac{a}{V}}{\frac{1-a}{V}}$$

llamando (p'') la presión parcial del hidrógeno ó del iodo y con (p') la semipresión parcial del ácido iodhídrico restante. Como las presiones parciales de los diferentes gases que ocupan un mismo volumen son proporcionales á sus concentraciones, tenemos que:

$$\frac{a}{V} = p'' \quad \text{y} \quad \frac{1-a}{V} = p'$$

ó sea que:

$$K = \frac{p''}{p'}$$

lo que nos indica que: hay una relación constante entre la presión del cuerpo que se disocia y la presión del producto de la disociación.

Como en la relación que hemos últimamente establecido, hubiéramos podido suprimir V por simple simplificación matemática, lo cual nos hubiera dado:

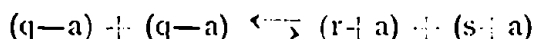
$$K = \frac{a}{1-a}$$

en cuya relación notamos, que para el equilibrio final (de una temperatura y una presión constante) dicho equilibrio es independiente del volumen ocupado por la mezcla, ó lo que es lo mismo, que el equilibrio es independiente de la presión.

Hemos estudiado el equilibrio de este sistema en una de sus formas más sencillas; tomemos ahora el caso en que los distintos cuerpos que forman el sistema estén representados por distintas masas, es decir:

2 q	moléculas-gramos	de	ácido	iodhídrico
r	»	»	»	iodo
s	»	»	»	hidrógeno
2 a	»	»	»	ácido iodhídrico disociado

y la reacción se efectúa en el volumen (V). Representando la reacción por sus masas, tenemos:



y una vez establecido el equilibrio, apliquémosle el principio de las masas, tenemos:

$$k' \frac{q-a}{V} \frac{q-a}{V} = k'' \frac{r+a}{V} \frac{s+a}{V}$$

$$\frac{k'}{k''} = \frac{(r+a)(s+a)}{(q-a)^2}$$

luego:

$$K = \frac{(r+a)(s+a)}{(q-a)^2}$$

en cuya relación, calculado K experimentalmente como ha sido indicado en otro lugar, dadas las masas de todos los cuerpos que intervienen en el sistema menos uno, se puede calcular ésta por simple cálculo matemático; pudiéndose hacer lo mismo en todos los casos análogos.

De esta manera se podrían irle aplicando á todas las disociaciones gaseosas y homogéneas, el principio de las masas con las modificaciones correspondientes para cada caso particular.

45.—*Sistemas de disociación heterogéneos.*—Como ejemplo de aplicación del principio de las masas, tomaremos el sistema siguiente:



en cuyo sistema el carbonato de calcio y el óxido de calcio actúan como masas activas constantes, que las denominaremos sucesivamente (m) y (n); suponiendo que el sistema reacciona en un volumen (V); llamemos (s) la masa de anhídrido carbónico que se ha producido al establecerse el equilibrio. Representando por sus masas esa reacción, tenemos:



que aplicándole el principio de las masas, tenemos:

$$k' m = k'' n \frac{s}{V}$$

ó también

$$K = \frac{k' m}{k'' n} \frac{s}{V}$$

Las cantidades (m) y (n) no pueden determinarse aisladamente como (k') y (k''), pero la (K) las comprende á todas en conjunto como cantidades constantes.

Como la concentración de un gas es proporcional á su presión, dado un volumen constante; llamando (p') esa presión, tenemos que dado un volumen constante; llamando (p') esa presión, tenemos que la última fórmula obtenida se transformará en:

$$K = p'$$

lo que nos indica que: la constante de afinidad es proporcional á la presión; como la presión varía para cada temperatura, observamos que (K) es una constante que varía con la temperatura, quedando siempre proporcional á la presión.

En todos los sistemas heterogéneos de disociación, puede hacerse de la misma manera la aplicación del principio de las masas.

SEGUNDA PARTE

Consideraciones generales

Antes de dar comienzo á esta segunda parte quiero indicar sucintamente el espíritu que me ha guiado en estos trabajos.

Los fenómenos y experiencias que siempre han cautivado mi atención, son aquellos de los cuales pudiera dimanarse una correlación filosófica; aquella parte de las ciencias puramente descriptivas y analistas me han interesado por las aplicaciones que de esos conocimientos pueden hacerse, como una obligación y un alto deber hacia nuestro prójimo, aunque á la larga, aun las consideraciones más teóricas, resulten todas igualmente provechosas.

Siempre he creído que al lado de mis propias reflexiones, acertadas ó falsas, están las de los otros hombres, también acertadas ó falsas, y observando mis propios cambios en la apreciación de las cosas de la naturaleza, he notado que á veces lo he hecho como depender exclusivamente de la propia experiencia en examen; como si el fenómeno ó la cosa en estudio, decidieran terminantemente nuestras apreciaciones del mundo. También me he observado cuando las apreciaciones las he hecho como depender de mi propio sujeto; como si el conocimiento fuera una creación propia de la personalidad. Creo que ninguno aisladamente de estos dos espíritus extremos, que se debaten en el predominio de una personalidad, pueden darnos una *justa apreciación*.

La primera, tomando á los hechos como un libro donde (independientemente de la personalidad) puede leerse la verdad, olvida el hecho histórico que: *las cosas y fenómenos que nos rodean han existido siempre y sin embargo, las apreciaciones han sufrido múltiples transformaciones*. Hay cosas en las cuales la apreciación es idéntica en todas las personalidades, pero no hay que concluir por eso que todas nos decidirán igualmente, en los conceptos que nos formamos de las cosas que nos rodean; depende quizás del desarrollo de la misma personalidad, que para determinadas cosas tenemos el mismo nivel y que para otras, existen las diferencias más ó menos esenciales.

La segunda manera, que toma al universo ó sea al mundo objetivo como una propia representación del sujeto, tiene sus grandes inconvenientes, puesto que entonces las apreciaciones dependen únicamente del sujeto, que si tiene una visión verídica de las cosas

no se equivocaría nunca. pero que si la ceguera es su condición, se representaría en su espíritu un mundo ilusorio y falso.

Quizás lo cierto, esté en el justo medio de estos dos extremos; me inclino á creerlo; porque creo que la experimentación tiene un campo limitado, aun dándonos la *manera* del desarrollo de ciertas cosas; donde ella termina, empiezan los dominios propios de la Inteligencia y de la Razón que prosiguen su marcha *certera* á través de todas las Edades y de todos los Tiempos. Por esto me inclino á creer que: en los dominios de las cosas experimentables, la experimentación es la que decide acompañada de la Inteligencia y de la Razón, de la veracidad en la interpretación de las cosas y y de los hechos que nos rodean.

Objeto de este trabajo

1. Mi objeto es de contribuir experimentalmente al estudio de los equilibrios químicos, con un aparato original, que consta de una parte que denomino *laboratorio*, y de otra formada por un *tensímetro* que puede alcanzar condiciones de mucha sensibilidad, la cual puede regularse á voluntad fácilmente.

Creo que la experimentación tomaría más valor en sus determinaciones, cuando pudiéramos en todos los casos, presentar los datos que caracterizarían un fenómeno, iguales para cualquier número de experiencias efectuadas. Con el tensímetro que presento y sus accesorios creí, dadas las previsiones teóricas que habíame formulado de su sensibilidad, dar para las medidas tensimétricas de las disociaciones gaseosas, medidas que respondieran á lo anteriormente expuesto; experimentaciones efectuadas me hicieron abandonar esa idea por razones que oportunamente se indicarán.

Pasemos á describir los aparatos empleados y su manejo.

Descripción de los aparatos

2. *Laboratorio.*—Consta de un frasco (A), que tiene su parte superior esmerilada con un conducto (a) y un tubo lateral que lo comunica con un manómetro; su parte inferior termina en una llave y un tubo para comunicarlo á un aparato de hacer vacío.

El frasco (B) tiene en su parte superior un doble esmerilado: el externo para enchufar con el esmerilado de la parte superior de (A); tiene también un conducto (a) que puede comunicarse con el (a) de (A). Tiene (B) una salida lateral interrumpida por una llave á tres vías que comunica con un recipiente; el esmerilado interno tiene un conducto (b).

La llave (C) tiene un doble esmerilado: el externo para comunicar con el esmerilado superior interno de (B), el esmerilado interno tiene un conducto (b) que puede comunicarse con el (b) de (B).

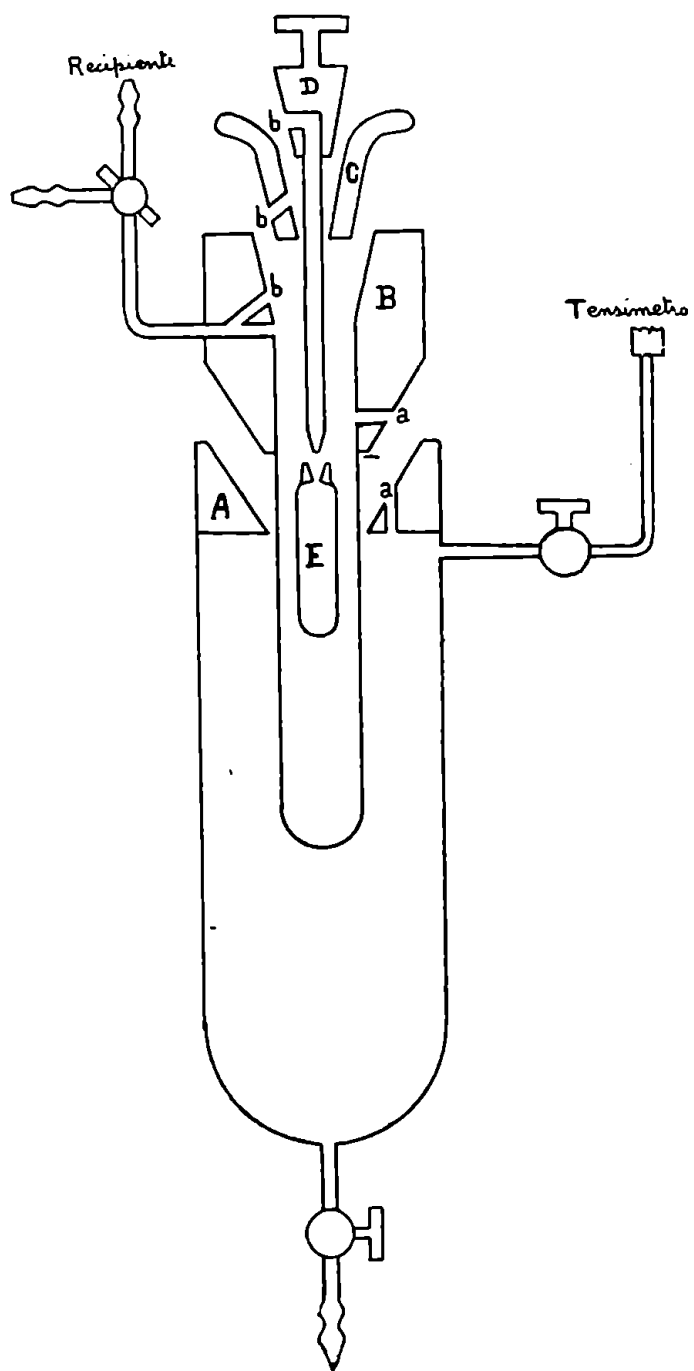
La llave de tubo alargado (D) tiene en su parte superior un esmerilado que enchufa con el esmerilado interno de (C); tiene una abertura (b) que puede comunicarse sucesivamente con el (b) de (C) y de (B); este conducto comunica por el interior de (D) con un frasquito (E) donde se coloca la sustancia á disociar.

Como podrá observarse en la figura, colocando los conductos (a) y los (b) en comunicación, el aparato *laboratorio* forma un único recipiente y no haciéndolos coincidir pueden formarse varios.

3. *Manejo del aparato.*—La sustancia en examen es colocada en el frasquito (E) que está unido al (D) y al (C) pero que (b) de (D) no está en comunicación con (b) de (C). Todo el resto del aparato está en comunicación entre sí; las llaves que lo comunican al manómetro y al recipiente cerradas; se hace luego el vacío por la parte inferior y se cierra después su llave.

Una vez efectuado el vacío, se comunica (b) de (D) con (b) de (C); de esta manera el aparato estaría formando un único recipiente. Se lleva á una temperatura determinada, haciéndolo quedar hasta la producción del equilibrio, alcanzado el cual se hace girar (D) de manera de aislar el frasquito (E) del resto del aparato. Se lleva el *laboratorio* á la temperatura del manómetro, alcanzado el cual se abre la llave que se comunican, anotando la tensión que registra el manómetro. Una vez efectuada la lectura, se hace en-

APARATO LABORATORIO



trar mercurio en el tubo capilar del tensímetro (como se indicará más adelante), hasta un determinado lugar y repitiéndose esta operación para todas las siguientes lecturas; de esa manera el volumen permanece constante.

Una vez llevada la columna de mercurio del tensímetro á ese punto, al cual también se lo llevará para todas las otras determinaciones, se cierra la llave que comunica el laboratorio con el tensímetro; se pone (b) de (D) en comunicación con (b) de (C) y se lleva todo el aparato á la temperatura constante que se quiere hacer otra determinación; repitiéndose las mismas manipulaciones indicadas para el caso anterior para la lectura tensimétrica. Cuando para una lectura efectuada se tiene duda que el sistema haya alcanzado el equilibrio, se procederá á colocar el laboratorio en las mismas condiciones que para hacer una nueva determinación, pero efectuarla á la misma temperatura.

4.—*Determinación gravimétrica con el laboratorio.*—Este aparato puede usarse, determinando á presión constante el peso del gas desprendido de la sustancia que se disocia. El manejo del aparato es entonces el siguiente:

En este caso es necesario conocer el peso de la sustancia que se disocia, para lo cual se pesa previamente el conjunto (C), (D), (E) vacío y después colocando en (E) la sustancia, por diferencia se tiene el peso de la sustancia en examen. Cuando se ha hecho la segunda pesada (b) de (D) no comunicaba con (b) de (C) y en esa forma se lo coloca en el resto del aparato que está todo en comunicación y que tiene las llaves del recipiente y del manómetro cerradas; se hace entonces el vacío en las condiciones indicadas; se coloca (b) de (D) en comunicación con (b) de (C), llevándose todo el aparato á la temperatura constante que se quiere hacer la determinación. Efectuada la disociación, se hace girar (D) para aislar el espacio de este recipiente y el de (E) del resto del aparato; se lleva todo á la temperatura del manómetro y se abre la llave con la cual se comunican. En este caso, la presión que acusa el manómetro puede ser: mayor, igual ó menor que la que se desea.

Si es mayor, hay que eliminar el exceso de gas, evitando la difusión del aire en el interior del aparato, procediéndose de la siguiente manera: se cierra la llave del manómetro y á una de las salidas de la llave á tres vías del recipiente se le une un tubo de un centímetro de diámetro y de un metro de largo que pesca en una cubeta profunda y todo lleno de mercurio hasta dicha llave, elevando al principio convenientemente el nivel de la superficie del mercurio de la cubeta profunda; de esta manera no hay aire en el interior de este tubo; se baja la cubeta profunda para retirar el mercurio de la llave y se abre después ésta; se abre también la del manómetro y se hace descender lentamente la cubeta hasta que el manómetro acuse una presión un poco inferior á la deseada. Se cierra dicha llave del recipiente; se coloca (b) de (D) en comunicación con el de (C) y se introduce de nuevo el aparato en el termostato á la misma temperatura anterior, habiendo cerrado pre-

viamente la llave del manómetro. Se espera que se disocie de nuevo, procediéndose á repetir toda esta operación anterior hasta haber alcanzado la presión deseada, constante.

Si es igual, se repite de nuevo la disociación á esa temperatura hasta coincidencia con la presión constante que se desea.

Si es menor, se repite de nuevo la disociación á esa temperatura hasta obtener la presión constante que se desea.

Obtenido el equilibrio y encontrándose el espacio de (D) y (E) aislados del resto del aparato, se cierra la llave del manómetro y se hace girar (B) de manera que su (a) no comunique con el de (A). Se abre la llave que lo comunica directamente con el recipiente, el cual tiene un volumen mayor que (B). (C) reunidos y está completamente lleno de mercurio. De esta manera el mercurio, cayendo paulatinamente en (B) desaloja al gas contenido en él hacia dicho recipiente, teniendo cuidado que (b), de (B) y (C), estén llenos de mercurio; el recipiente está aislado del exterior. Hechas estas operaciones se saca del aparato, con todas las precauciones, la parte formada por (C), (D) y (E), pesándose. La diferencia con la pesada primitiva, nos indica la substancia gaseosa que se ha desprendido por disociación, del total de la substancia contenida en (E). Toda esta manipulación se hace, cuando se quiere ir determinando las disociaciones producidas á distintas temperaturas, con la misma substancia primitiva, para lo cual hay que hacer de manera que ninguna porción de substancia disociada se pierda en la atmósfera, es decir, que hay que proceder de manera que el sistema no quede alterado al hacer las distintas manipulaciones. Es lo que hemos hecho al desalojar el gas de (B) y de los (b), encerrándolo en el recipiente. Efectuada la pesada, se agrega mercurio en (B) (muy poca cantidad) y se introduce el conjunto (C), (D), (E), en el resto del aparato. Se invierte todo el aparato y se abre la llave del recipiente; de esta manera el mercurio contenido en (B), pasa de nuevo al recipiente y el gas contenido en él pasa otra vez á (B) y el sistema primitivo queda de nuevo regenerado. Se hace girar (B) de manera que su (a) se comunique con el de (A). Cerrada la llave del recipiente, se coloca (b) de (D) en comunicación con el de (C) y se lleva todo el aparato á la temperatura que se quiere observar otra disociación. De esta manera, como habrá podido notarse, el sistema primitivo puede regenerarse para cada nueva determinación; pudiéndose estudiar la disociación de un cuerpo á distintas temperaturas con la misma cantidad de substancia. Para cada nueva determinación se requiere efectuar todo lo indicado para la primera.

Cuando no se posee más que una cantidad determinada de substancia, con la cual una vez cargado el aparato, deben seguirse todas las determinaciones con esa cantidad de sustancia, el procedimiento á más de ser largo, tiene sus causas de error, que pueden en parte subsanarse haciendo de manera que para cada nueva determinación se emplee una nueva cantidad de substancia; de esa manera no tienen importancia las pequeñas porciones de gas que se pierden al querer regenerar para cada nueva determinación el sistema, por-

que se suprime esa operación; procediéndose entonces hasta equilibrio de presión; se pesa, para conocer la cantidad de substancia disociada; se limpia todo el aparato, cargándolo con nueva substancia pesada, siguiéndose luego como ha sido indicado.

He hecho experiencias en este sentido, pero dadas las condiciones propias de la construcción del aparato (los juegos de las llaves de vidrio, substituídas por taponos de gomas), los datos obtenidos no tienen ningún valor experimental.

Los resultados de las determinaciones gravimétricas, se representarían por una curva, en que sus ordenadas nos indicarían (relacionando los datos obtenidos á una cantidad constante de substancia, por ejemplo á cien partes), una el peso de la substancia disociada y la otra la temperatura de ese punto de disociación; el todo á una presión constante.

5.—*Sensibilidad del aparato.*—El *laboratorio*, usándolo para las determinaciones gravimétricas, su sensibilidad depende de la sensibilidad de la balanza que se emplee; suponiendo que ésta nos acuse perfectamente el décimo de milígramo, pesando un centímetro cúbico de gas disociado (suponemos amoníaco), éste es igual á 0,000772 gramos. de manera que la balanza nos puede acusar aproximadamente 15 milímetros cúbicos de gas amoníaco á cero grado cent. y 760 mm. de presión, suponiendo que las demás causas de error queden eliminadas.

6.—*Substancias que pueden estudiarse.*—Las substancias que se pueden estudiar con este aparato, son todas aquellas que forman sistemas de disociación heterogéneos, quedando una de ellas al estado sólido y las otras al estado gaseoso.

7.—*Límite de presión y temperatura.*—Fácil es comprender que, como el aparato está construído de vidrio y tiene llaves, la presión máxima que puede resistir es limitada, no pudiéndose pasar de la presión atmosférica sin inconvenientes. Si se pudiera construir un modelo de metal, semejante al modelo descrito de vidrio, los límites de resistencia máxima podrían aumentarse casi á voluntad.

La temperatura máxima de resistencia del aparato depende del punto de fusión de la substancia de que está construído el aparato; sin embargo dicha temperatura máxima queda bastante restringida, por la dificultad que presenta el libre movimiento de las llaves.

Cuando el *laboratorio* se emplea con el tensímetro, es entonces necesario conocer su volumen hasta la llave del tensímetro.

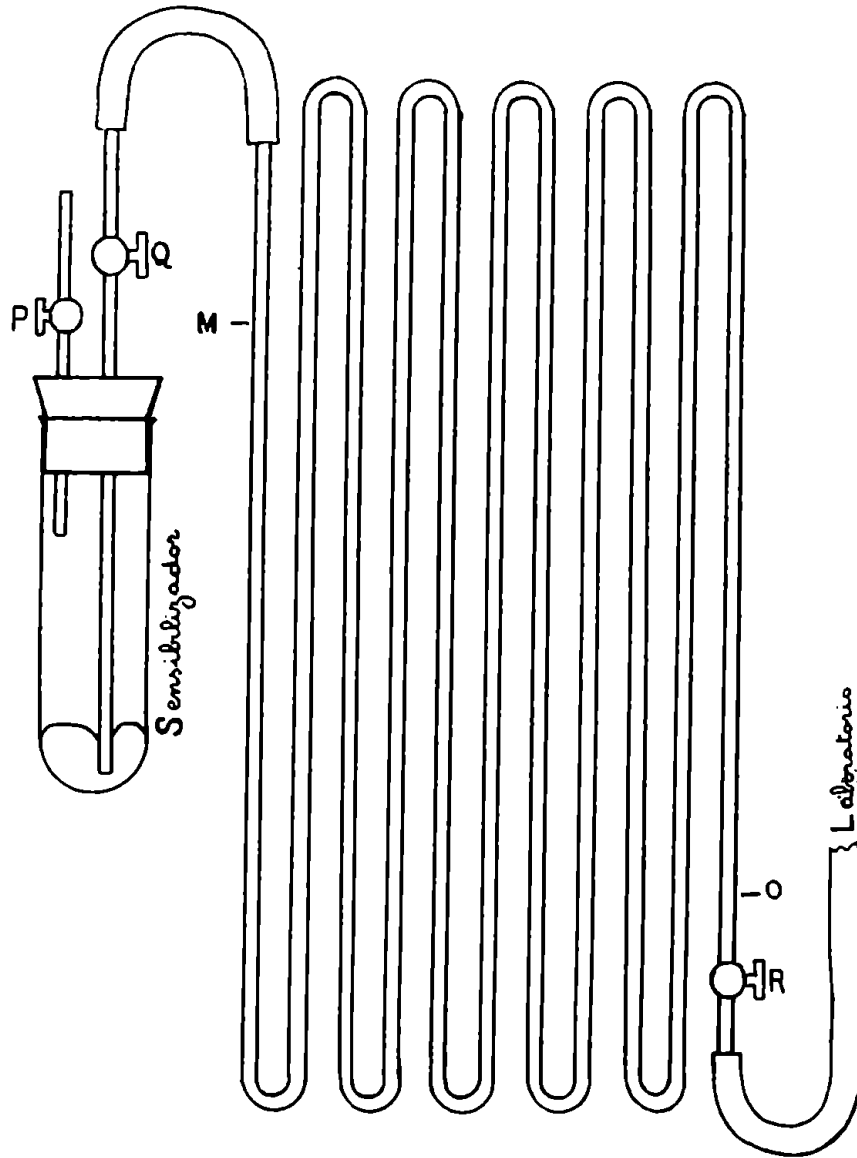
8.—*Tensímetro.*—Consta de dos partes: el *sensibilizador* y la *escala graduada tensimétrica*, unidos entre sí, como puede verse en la figura, por un tubo de goma de paredes gruesas y de abertura interna casi capilar.

El *sensibilizador*, está formado de un recipiente de capacidad determinada (según su volumen varía su sensibilidad), cerrado en un extremo y por el otro atravesado por dos tubos; uno de ellos termina en su interior casi al entrar; tiene una llave (P) y está en comunicación con la atmósfera para poder hacer entrar aire en él, el cual es antes privado de su vapor de agua. El otro tubo es capilar, penetra hasta el fondo del *sensibilizador* que tiene

siempre una cantidad de mercurio para que dicho tubo esté siempre sumergido en él; tiene una llave (Q). Este tubo es el que une el sensibilizador con la escala tensimétrica.

La escala graduada tensimétrica, está formada por una serie

TENSÍMETRO



de tubos capilares (el aparato que he usado tiene dieciocho tubos con un largo de 18 metros aproximadamente) ligados como lo indica la figura; está unido por un extremo al sensibilizador y por el otro (tienen una llave R) al aparato laboratorio que ya conocemos.

La graduación de la escala la efectué con índice de mercurio lica y conjuntamente con el sensibilizador están sumergidos en un termóstato.

La graduación de la escala la efectuó con índice de mercurio á 35 grados C. y están indicadas sobre la plancha metálica. Cada 10 cms. de tubo tienen una capacidad media de 0.26 cms. cúb.

Manejo del tensímetro.—La escala tensimétrica se llena completamente de mercurio, lo mismo que el tubo capilar que lo comunica con el sensibilizador y se tiene la llave (Q) cerrada. Se hace penetrar el tubo de la llave (P) de manera que llenando el sensibilizador de mercurio é invirtiéndole para eliminar éste, quede en la cantidad de mercurio necesaria para que en su posición normal el tubo de la llave (Q) quede sumergido en el mercurio. Se llena el sensibilizador de mercurio, se invierte éste; se une al tubo de (P) un tubo capilar de un metro de largo, lleno de mercurio y sumergido en una cubeta que contiene el mismo metal; en estas condiciones se abre la llave (P), saliendo el mercurio y efectuándose así un vacío aproximado; queda en el sensibilizador una cantidad de mercurio que ya se ha indicado.

Se anota la temperatura ambiente y la presión atmosférica del momento y se lee también la altura que tiene el mercurio en el capilar unido á (P). *La diferencia entre estas dos presiones nos da la presión del aire contenido en el sensibilizador á temperatura ambiente.* Se cierra la llave (P) y se lleva el sensibilizador al termóstato, que tiene una temperatura distinta del ambiente.

Para calcular la presión que tendrá el aire á la temperatura del termóstato, en el sensibilizador, hay que tener en cuenta que: permaneciendo constantes los volúmenes, las presiones son proporcionales á las temperaturas absolutas, es decir que:

$$\frac{P}{P'} = \frac{T}{T'}$$

T' temperatura absoluta del termóstato
 T » » » ambiente al determinar la presión atmosférica
 p presión del aire en el sensibilizador á (T) grados
 p' » del aire en el sensibilizador á (T') »

El volumen del sensibilizador se calcula hasta la llave (P), y descontándole el mercurio que siempre contiene, es decir, se calcula el volumen del aire contenido en él. El sensibilizador que he empleado tiene un volumen de 69,5 cms. cúb.

De manera que aplicando la relación antes expuesta, determinamos la presión que tiene el aire en el sensibilizador á la temperatura del termóstato.

Supongamos tener el laboratorio listo para hacer una lectura con el tensímetro, para lo cual se ha llevado el laboratorio á la temperatura del tensímetro. Se abre la llave que los comunica (R), (en el aparato por mí empleado, tenía también otra que puede verse

en la figura del laboratorio debajo de la palabra Tensímetro), se espera que la columna de mercurio de la escala retirándose hacia el sensibilizador quede en equilibrio; se lee la graduación que es arbitraria y hay que reducirla á milímetros de mercurio de presión. Para reducir las cifras que nos da directamente la escala, se procede como sigue:

Supongamos que la columna estaba en (0) y que se ha retirado hasta la división arbitraria 50, cada una de esas divisiones tiene un volumen de 0,26 cms. cúb.; de manera que á las 50 divisiones le corresponde un volumen de 13 cms. cúb. Estos 13 cms. cúb. de mercurio han entrado en el sensibilizador y su volumen de aire ha quedado disminuído de esa cantidad; de manera que el volumen actual del aire contenido en el sensibilizador es de 69,5 menos 13, es decir, de 56,5 cms. cúb. Para calcular la presión de ese aire, aplicaremos la relación conocida (suponiendo que la presión primitiva de ese aire es de 60 mm. de mercurio) de Mariotte:

$$\frac{60}{x} = \frac{56,5}{69,5}$$

lo cual nos da: $x = 73,8$ que nos indica que la presión de dicho aire es la cifra anotada, que estando en equilibrio con el gas del laboratorio es también la presión de dicho gas.

Para efectuar una segunda determinación, podemos seguir dos procedimientos: uno de ellos, llevando previamente la columna mercurial á (0); y el otro, dado que todavía nos quedan más divisiones en la escala, tomando ese punto final como origen de una nueva determinación.

Tratemos del primero: abriendo la llave (P) hacemos entrar aire en el sensibilizador, aumenta su presión y la columna avanza hacia (0); esta operación hay que hacerla con muchas precauciones. El extremo de la columna estando en (0) y en equilibrio con los gases del laboratorio, se cierra la llave (R).

Como hemos hecho entrar en el sensibilizador una cantidad no conocida de aire, su presión ha variado de una cantidad desconocida que se calcula de la manera siguiente: (en este caso es necesario conocer el volumen del laboratorio hasta (0); el aparato que he usado tiene un volumen de 147,5 cms. cúb. hasta dicho punto) como conocemos la presión de los gases en el laboratorio, consideramos á éste como si fuera el sensibilizador, y para aclarar el cálculo lo haré numérico; el volumen del laboratorio hasta la división 50 es de 147,5 más 13, es decir, de 160,5 cms. cúb.; al llevar la columna en (0), su volumen ha disminuído de 13 cms. cúb., y el gas del laboratorio ha aumentado de presión, que podemos calcularla según la relación de Mariotte, como sigue:

$$\frac{73,8}{x} = \frac{147,5}{160,5}$$

lo que nos da $x = 80.3$ milímetros para la presión de los gases del laboratorio, que estando en equilibrio con el aire del sensibilizador éste tiene la misma presión. Queda así determinada la presión del aire del sensibilizador y listo el tensímetro para hacer una nueva determinación, procediéndose para todos los casos siguientes de la misma manera.

Cuando la columna se ha retirado muy poco de (0), se pueden hacer otras determinaciones de la manera siguiente: supongamos que se había retirado hasta la división 50, que correspondía á una presión de 73.8; se cierra la llave (R), llevándose el laboratorio á la misma temperatura en el caso de verificar si se había alcanzado el equilibrio, ó á otra temperatura distinta; hecha la disociación y colocado el laboratorio en condiciones de hacer una nueva lectura, se abre (R) y suponemos que la columna se retira hasta la división 95 en el cual se establece el equilibrio. El volumen primitivo del sensibilizador es 69.5; al retirarse la columna hasta 95, ha entrado en él 24.7 cms. cúb. de mercurio, quedando de esa cantidad disminuído el volumen del aire del sensibilizador, es decir, teniendo 44.8 centímetros cúb. de capacidad; aplicando la relación de Mariotte, calculamos la presión del aire del sensibilizador:

$$\frac{73.8}{x} = \frac{44.8}{69.5}$$

es decir, $x = 114.4$, que es la presión del gas disociado. En las siguientes determinaciones se procede como lo hemos hecho para este caso, y cuando la columna está por llegar á (M), hay que llevarla á (0) haciendo entrar aire por (P) con las precauciones debidas, haciéndose los cálculos correspondientes para las presiones, iniciándose así otra serie de determinaciones como estas últimas.

10.—*Sensibilidad del tensímetro.*—Puede graduársela á voluntad y depende del volumen que tiene la serie de tubos capilares desde (0) hasta (M) para una longitud determinada de dicho tubo y depende igualmente del volumen del sensibilizador.

Para hacer ver lo dicho, tomaré como ejemplo mis experiencias. La escala tensimétrica tiene un largo de 18 metros aproximadamente y su volumen no llega á 50 cms. cúb.; de manera que, término medio, para cada centímetro de longitud le corresponde un volumen de 0,026 cms. cúb. Suponiendo que el sensibilizador esté á 50 milímetros de presión y que la columna se haya retirado desde (0) hacia (M) de 10 divisiones (centímetros lineales), el volumen que le corresponde es de 0.26 cms. cúb.; el mercurio que se ha retirado de la escala ha entrado en el sensibilizador y el volumen de su aire ha quedado disminuído de esa cantidad, es decir, de 69.5 que tenía, ha quedado reducido á 69.24; pero como hemos reducido su volumen la presión ha variado de, aplicando la relación de Mariotte:

$$\frac{50}{x} = \frac{69.24}{69.5}$$

es decir, $x = 50,2$ mm. de presión; para 10 cms. de longitud en el principio de la escala, corresponde una diferencia de presión de 0,2 mm., de manera que cada uno de los primeros centímetros de la escala acusa una diferencia de presión de 0,02 mm.

Supongamos que la columna mercurial esté 10 cms. antes de (M) y hagámosla retirar hasta (M), la presión que tendrá el aire del sensibilizador será:

$$\frac{50}{x} = \frac{19,30}{19,76}$$

es decir, $x = 50,7$ mm. de presión aproximadamente; de los 10 centímetros últimos, cada uno de ellos acusa una diferencia de presión de 0,07 mm.; la sensibilidad, en este caso, es tres veces (aproximadamente) menor que en el anterior, aun permaneciendo muy sensible.

Como podrá notarse, lo que se ha hecho en realidad es variar el volumen del sensibilizador; siendo en el primer caso de 69,5; era en el segundo de 19,76 es decir, un poco más de tres veces menor.

Tomemos ahora el caso que: el sensibilizador tenga una presión de 150 mm.; la columna esté en (0), y hagámosla retirar hacia (M) de 10 cms. de longitud, tenemos:

$$\frac{150}{x} = \frac{69,24}{69,5}$$

es decir, $x = 150,5$ mm.; cada uno de los 10 cms. primeros acusa una diferencia de 0,05 mm. de presión, es decir, casi tres veces menos sensible que la primera determinación.

Tratemos de indicar la sensibilidad del aparato á presiones próximas de la atmosférica; vamos á suponer que la columna esté en (0) y la presión del aire en el sensibilizador es de 750 mm.; suponemos, como hasta ahora lo hemos hecho, que la columna se retire de 10 cms., tenemos:

$$\frac{750}{x} = \frac{69,24}{69,5}$$

es decir, $x = 752,9$ mm. de presión; para cada uno de estos 10 centímetros primeros hay una diferencia de 0,3 mm. aproximadamente, su sensibilidad es, por consiguiente, quince veces menor que en la primera determinación.

He dicho también, que la sensibilidad del tensímetro estaba relacionada con la longitud de la escala, para un volumen determinado de ella. Si hacemos de manera que para un largo de 36 metros (doble de la primitiva) corresponda siempre un volumen de 50 cms. cúb., haciendo permanecer constante el volumen del sen-

sibilizador, repitiendo cálculos de la índole ya efectuada, encontraríamos que su sensibilidad se había también duplicado.

De todo esto podemos concluir que: *la sensibilidad del tensímetro es mayor cuando se usa á presiones reducidas, con el sensibilizador á mayor volumen y con los tubos de la escala muy capilares.*

11.—Resumiendo, diremos que: para el laboratorio son necesarias todas las llaves indicadas, cuando con él se quiera hacer determinaciones gravimétricas de disociación; el aparato se simplifica cuando se emplea conjuntamente con el tensímetro, quedando únicamente el mecanismo para poder aislar (E) del resto del aparato.

El laboratorio funciona: produciendo la disociación á una temperatura dada; á dicha temperatura los gases que produce la disociación llenan todo el aparato; se cierra entonces la comunicación de (E) con el resto del aparato, llevándose todo á la temperatura del tensímetro; procediendo de esta manera, los gases disociados del aparato no estando en comunicación con la substancia en (E), no pueden combinarse con ella, por aumento ó descenso de la temperatura, al llevarlo á la del termóstato; de manera que esa llave sirve para impedir una nueva entrada ó salida (combinación ó disociación) del gas disociado en la substancia.

El *tensímetro*, tiene dificultades en el manejo; pero á la forma dada, haciéndole oportunas modificaciones, podría simplificarse su empleo. Mide las presiones, con un volumen de aire que está en las mismas condiciones de presión y de temperatura que los gases en examen, por lo cual estas medidas son perfectamente comparables.

También se comporta el tensímetro, como un termómetro de aire muy sensible, lo cual exige buena regulación de la temperatura. He comprobado que el tensímetro se comporta como un termómetro de la siguiente manera: la columna mercurial estaba en equilibrio en la división 10, cerré la llave (R) y aumentando lentamente la temperatura la columna avanzaba hacia (0); lo contrario sucedía cuando disminuíamos la temperatura; pero el fenómeno de oscilación se seguía observando (en este caso débilmente), aun cuando el termómetro no acusaba ninguna variación de temperatura (el termómetro era sensible al décimo grado).

Disociación del Cloruro de plata amoniacal

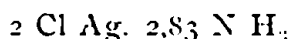
12.—Es la substancia empleada para hacer las determinaciones tensimétricas de disociación con los aparatos que ya han sido descritos. La preparación se hizo de la siguiente manera: precipitando á ebullición una solución débilmente ácida (por ácido nítrico) de nitrato de plata con ácido clorhídrico; se dejó depositar el precipitado, lavándolo repetidas veces por decantación con agua destilada; se recogió el precipitado sobre papel de filtro negro y se secó á 110 grados C.; el cloruro en polvo y seco fué introducido en un frasco de color, de paredes resistentes (todas las operaciones fueron hechas en cámara oscura) y sometido á la acción del amoníaco á presión y á una temperatura media de 21 grs. C. agitando convenientemente la masa pulverulenta del cloruro; el amoníaco era sacado con óxido de calcio y su acción sobre el cloruro se hizo durar veinte horas.

Lo he obtenido completamente blanco, y en el análisis he procedido como sigue, refiriéndolo á cien partes de substancia: determinando la plata por copelación, he obtenido término medio, expresándola en cloruro de plata 77,06 grs.; calcinando el cloruro de plata amoniacal débilmente hasta fusión grados (260 grados C), con lo cual se elimina todo el amoníaco, he obtenido la cantidad de 78,90 grs., que correspondería al cloruro de plata más un exceso de 1,84 grs. de materia no volátil á esa temperatura y que atribuyo al carbón de las bases pirídicas, que forman la impureza común del amoníaco, que no ha podido ser eliminado por combustión; para el amoníaco he obtenido, término medio, 12,98 grs. Para completar á 100 partes, faltan la cantidad de 8,12 grs. y que atribuyo á los otros elementos volatilizables (hidrógeno-nitrógeno) de las bases pirídicas y posiblemente á una cierta cantidad de agua que habría quedado en el cloruro de plata por no ser suficiente la temperatura á que lo hemos llevado para secarlo (no se puede calentar demasiado el cloruro de plata, porque sino no reacciona con el amoníaco), también el agua hubiera podido provenir del amoníaco no completamente seco.

De manera que el análisis de la substancia para 100 partes es:

12,98	grs.	de	amoníaco
77,06	»	»	cloruro de plata (por copelación)
1,84	»	»	impurezas fijas á 260 grados C.
8,12	»	»	» volátiles á 260 grados C.

que relacionando molecularmente las cifras obtenidas para el cloruro de plata y el amoníaco, tendríamos un cloruro de plata amoniacal, cuya fórmula de constitución es:



que es la substancia empleada en nuestras determinaciones.

En las determinaciones efectuadas, he empleado el frasquero (E) de color, para que la luz no alterara dicha substancia.

Para no repetir las manipulaciones de este caso particular, es que no las consigno aquí; son las ya indicadas en el manejo del *laboratorio* y del *tensímetro*, para cualquier caso de disociación y con todos los detalles.

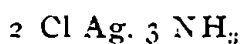
Para cada temperatura se han hecho, como *mínimum*, tres determinaciones, para verificar si el equilibrio se había establecido. Los resultados son los que consignamos en el cuadro siguiente:

Temp. ^a	Experiencia	Experiencia	Experiencia	Experiencia	Experiencia
C.	1	2	3	4	5
25	88,6	92,1	88,9	90,4	91,5
30	109,9	—	110,6	117,5	116,2
35	123,5	125,4	123,2	127,3	—
40	160,7	165,9	162,5	166,8	167,1
45	210,9	213,2	210,4	215,1	213,4
50	264,3	280,5	273,3	284,5	283,2
55	354,3	368,4	362,1	369,9	371,6
60	477,1	491,3	486,5	494,1	498,2
65	615,4	630,7	624,9	635,8	637,5
70	768,9	784,8	776,7	787,3	792,4

Haciendo para todas estas experiencias un término medio, tendríamos el cuadro siguiente:

Temperatura	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
Presión	90,3	113,5	121,8	164,6	212,6	277,1	365,2	493,4	630,8	782,0

Isambert ha estudiado la disociación de este mismo cuerpo, que respondía á la fórmula siguiente:



obteniendo los siguientes resultados:

Temperatura	20	31	47	58,5	71,5	83,5	88,5	103
Presión	93	125	268	528	946	1593	2013	4880

Relacionando los datos por mí obtenidos, para el cloruro de plata amoniacal, observamos que guardan diferencias entre sí y siendo poca á bajas temperaturas se acentúan más en las superiores aunque en conjunto guardan un cierto paralelismo.

La poca sensibilidad del aparato no puede ser motivo de estas anomalías, puesto que la tiene en exceso; quizás esté en que la substancia colocada en el frasquito E, de poco diámetro interno y de un volumen de 3 á 4 cms. cúb., teniendo un peso que se aproximaba á 2 grs. presentara muy poca superficie de disociación y quedando la substancia superpuesta dificultara esa misma disociación; de esa manera se facilitaría la producción de falsos equilibrios que hubieran sido los registrados. No he podido directamente cerciorarme de esta suposición (modificando la superficie de disociación en el interior del frasquito); pero observando como iba efectuándose la disociación á la temperatura de 60 grados C., colocando el laboratorio directamente en comunicación con el tensímetro, pude notar que la marcha de la disociación no se efectuaba con continuidad sino irregularmente, como producido por pequeñas explosiones, lo cual hacía avanzar la columna mercurial con discontinuidad, á pequeños saltos, lo cual confirmaría en cierto modo la suposición hecha.

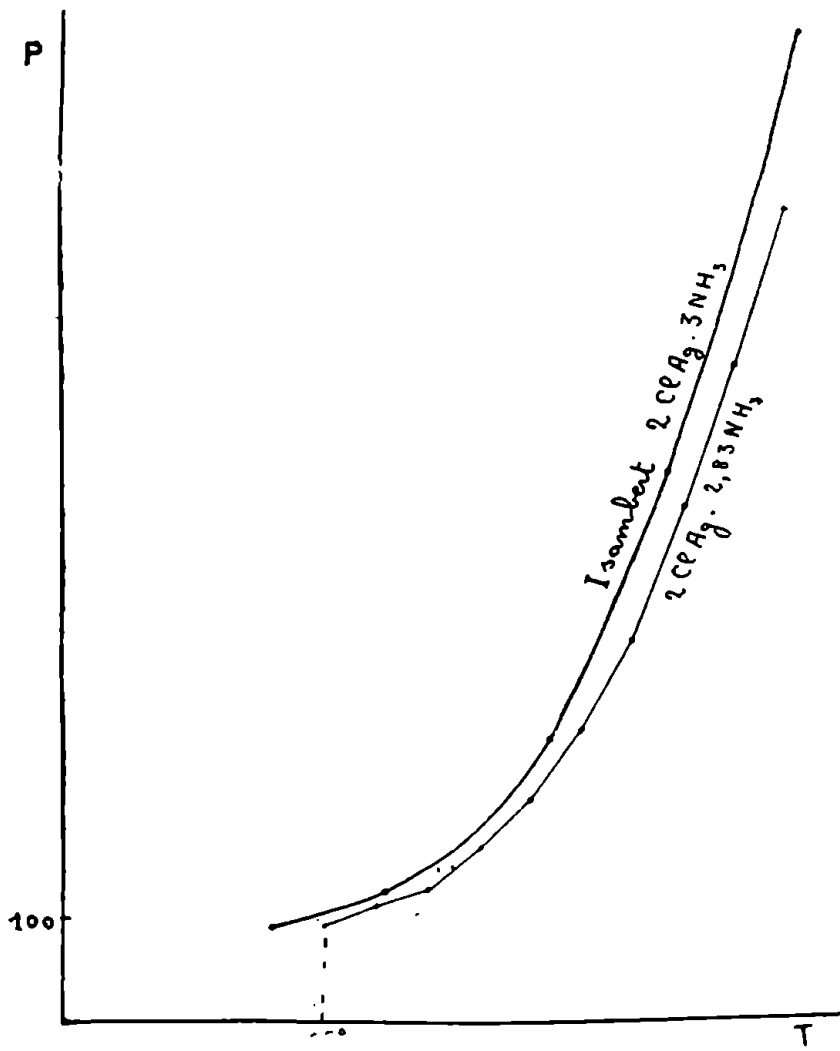
No he podido, con los medios de que disponía, efectuar un perfecto vacío en el laboratorio; he podido alcanzar, término medio, hasta los 60 mm.; de manera que para cada experiencia, he restado de las presiones indicadas por el tensímetro, la que se había registrado para el aire del laboratorio en cada nueva determinación. No he podido constatar, qué influencia en las tensiones de disociación, tiene un volumen determinado de aire que no interviene químicamente.

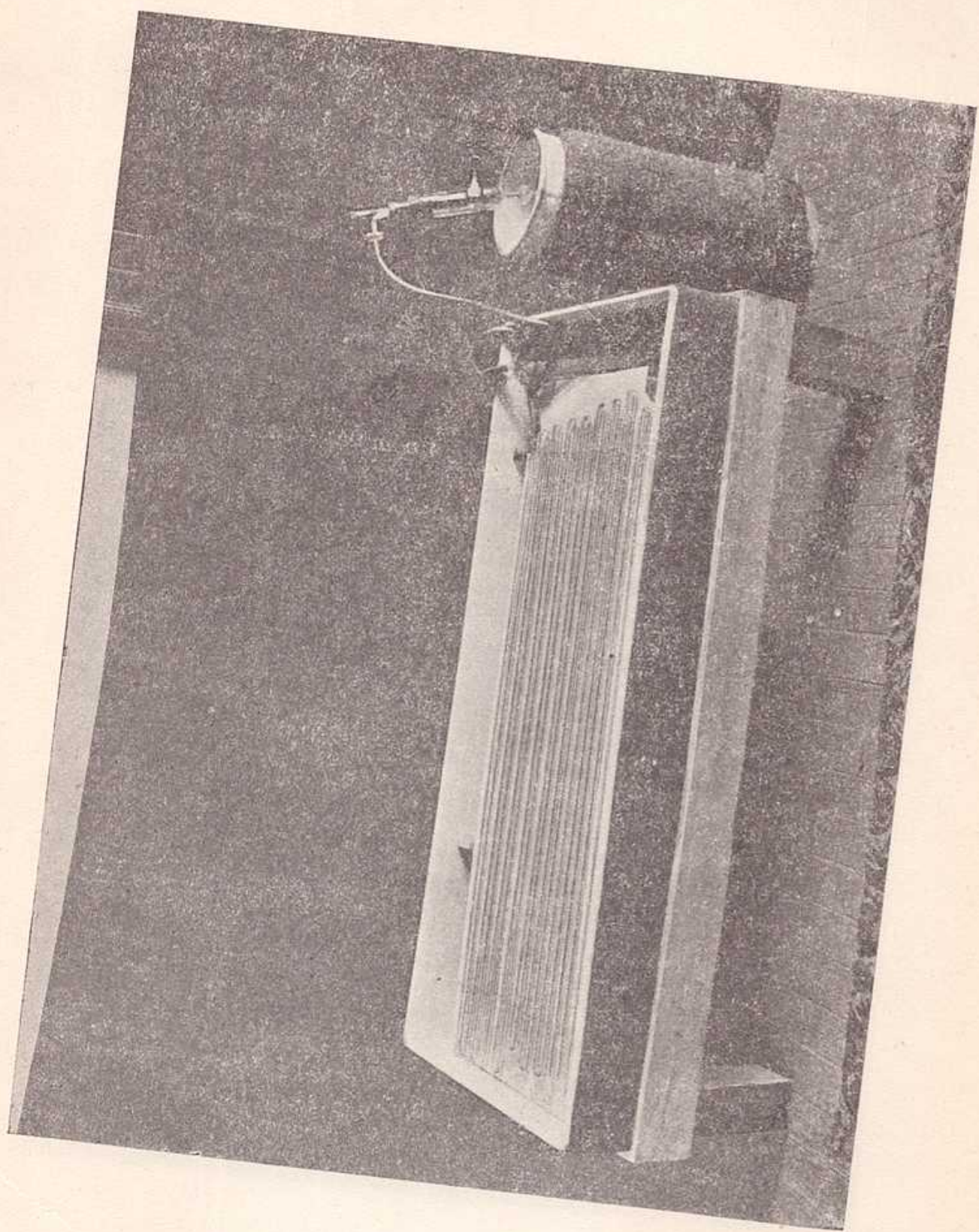
Desarmando el aparato, he notado que aquellas partes de goma que estaban en contacto con el gas disociado, habían sido atacadas por el amoníaco, lo cual da á las partes de goma empleadas su parte modificadora en las experiencias efectuadas.

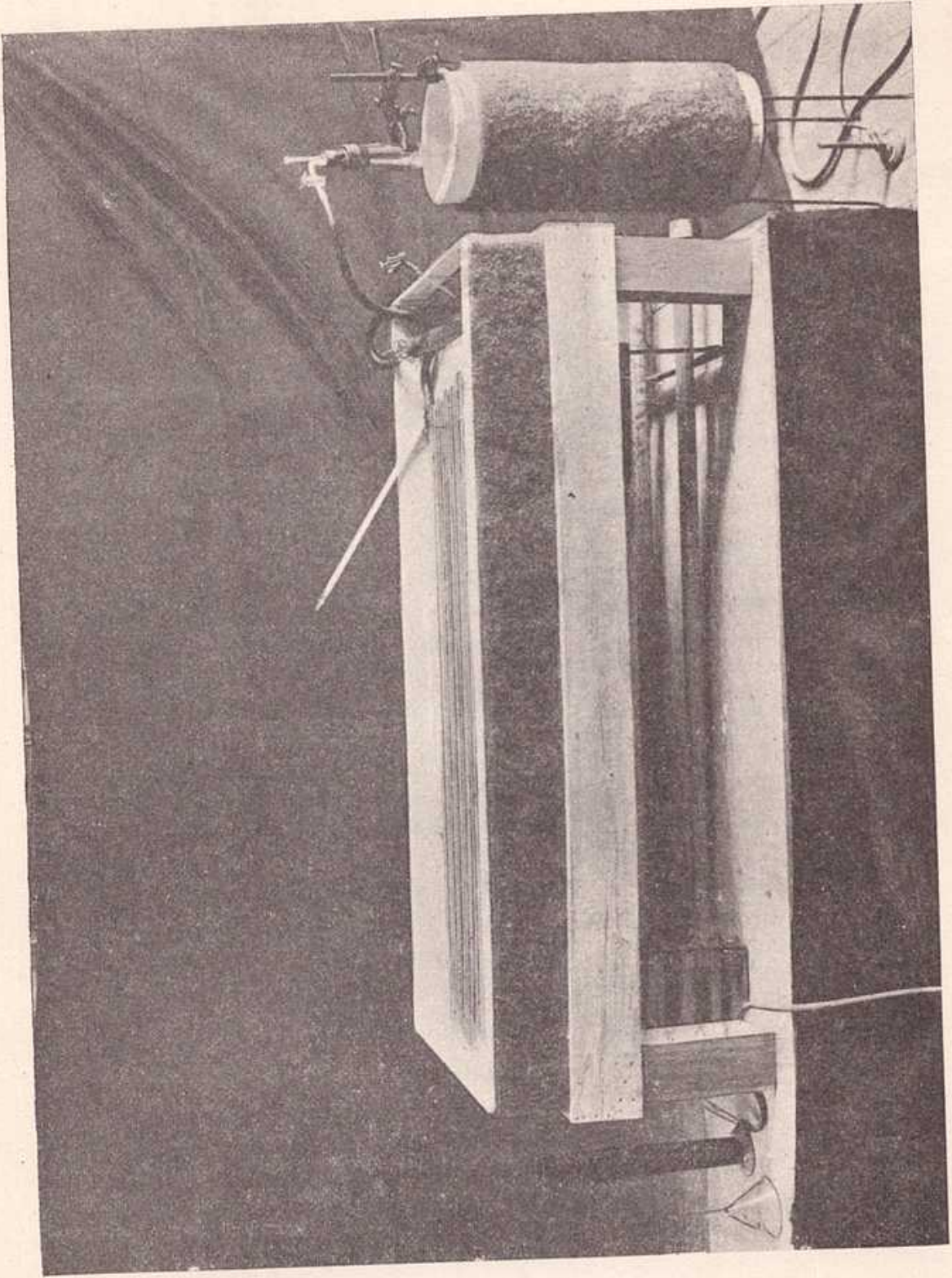
Relacionando las cifras consignadas en el término medio de todas las experiencias que he efectuado, con los datos obtenidos por Isambert, he podido constatar que en las temperaturas poco elevadas, la diferencia entre los datos obtenidos es menor que en las temperaturas altas. Ya he indicado las causas de error que han acompañado mis experiencias; pero en este caso debe agregar, además, que el compuesto que he estudiado difiere en parte del cuerpo que ha tomado Isambert para sus experiencias, como puede verse en las fórmulas que he citado; esto daría la razón de una parte de las diferencias.

Acompaño estos trabajos con una gráfica que resume las experiencias que he efectuado con el cloruro de plata amoniacal, acompañada de la gráfica de los resultados obtenidos por Isambert.

También acompaño este trabajo con un fotograbado del aparato que he empleado en mis determinaciones.







CONCLUSIONES

De las manipulaciones efectuadas se puede concluir que:

Del aparato *laboratorio*, habiéndolo empleado como un accesorio del tensímetro, no puedo indicar por mis propias observaciones experimentales, la utilidad de su empleo; previsiones teóricas lo recomiendan como de cierta utilidad en las determinaciones á presión constante, de las tensiones de disociación, determinándolas gravimétricamente.

Con el *tensímetro*, he podido constatar su gran sensibilidad y la graduación que podemos hacer de ella modificando convenientemente el volumen de aire del *sensibilizador*. Dadas las formas que tenía el que he empleado, presentaba dificultades en su fácil manejo; modificaciones que se le podrán hacer, suprimirán este inconveniente.

El empleo del *tensímetro*, haciéndolo funcionar con continuidad, desde las presiones reducidas hasta los 800 mm., tiene inconvenientes de manipulación además de reducirse su sensibilidad. Puede empleársele con ventaja de precisión, en aquellas determinaciones que pueden efectuarse sin hacer entrar ninguna nueva porción de aire en el sensibilizador, es decir, que: *conviene su empleo en el estudio de las variaciones de tensión, próximas á un equilibrio.*

M. CATALANO

LIBROS CONSULTADOS

- A. CAMPETTI.—Compendio di Chimica-Fisica ed Elettro-chimica.
W. HERZ.—Les bases physico-chimiques de la chimie analytique.
G. LEMOINE.—Études sur les équilibres chimiques.
W. OSTWALD.—L'évolution d'une Science.—La Chimie.
A. REYCHLER.—Les théories physico-chimiques.
E. THORPE.—Storia della chimica.
J. H. VAN 'T'HOFF.—Leçons de chimie physique.

— — —

Buenos Aires, octubre 15 de 1912.

Pase á la Comisión examinadora núm. 22 para que se sirva estudiar la presente tesis.

Pedro J. Coni,
Secretario.

SARHY,
Decano.

— — — —

Los miembros de la Comisión que suscriben, opinan que puede aceptarse la presente tesis.

F. W. GÁNDARA.—G. SCHAEFFER.—H. DAMIANOVICH.—J. J. GATTI.—A. SABATINI.—J. T. RAFFO.—A. A. BADO.—E. HERRERO DUCLOUX. E. L. HOLMBERG.

— — — —